



## TÍTULO

**SIMULACIÓN MOLECULAR DE DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS**

## AUTOR

**Samuel Blázquez Fernández**

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2022</b>
Directores	Dra. Dña. María Martín Conde ; Dr. D. Carlos Vega de las Heras
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2020/21)</i>
©	Samuel Blázquez Fernández
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2021



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



# Simulación molecular de disoluciones de electrolitos

Samuel Blázquez Fernández

Trabajo entregado para la obtención del grado de  
Máster en Simulación Molecular

Septiembre 2021

Directores:  
María Martín Conde  
Carlos Vega de las Heras



---

---

# Índice de contenidos

<b>Resumen</b>	<b>3</b>
<b>Summary</b>	<b>5</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>7</b>
1.1 Motivación . . . . .	7
1.2 Campos de fuerza / Force Fields . . . . .	8
1.3 Nuevos modelos de cargas escaladas . . . . .	9
1.4 Objetivos . . . . .	10
<b>2 Metodología</b>	<b>11</b>
2.1 Dinámica Molecular . . . . .	11
2.2 Criterio de imagen mínima y truncamiento del potencial . . . . .	13
2.3 Modelos de potencial . . . . .	15
2.3.1 Modelos de potencial del agua . . . . .	15
2.3.2 Modelos de potencial de iones . . . . .	17
2.4 Cálculo de propiedades . . . . .	18
2.4.1 Densidades, TMD y CIP . . . . .	18
2.4.2 Propiedades de transporte . . . . .	19
2.4.3 Descenso crioscópico . . . . .	20
2.4.4 Cálculo de tensiones superficiales . . . . .	20
<b>3 Resultados y discusión</b>	<b>23</b>
3.1 Densidades . . . . .	23
3.2 Propiedades de Transporte . . . . .	25
3.2.1 Viscosidades . . . . .	25
3.2.2 Coeficientes de difusión . . . . .	28
3.3 Tensiones Superficiales . . . . .	31
3.4 Descenso Crioscópico . . . . .	32
3.5 Temperatura del máximo en densidad a presión ambiente . . . . .	36
<b>4 Resumen y Conclusiones</b>	<b>39</b>
<b>5 Bibliografía</b>	<b>41</b>



---

---

## Resumen

En este trabajo, se ha desarrollado un nuevo modelo de potencial basado en cargas escaladas para NaCl. En trabajos anteriores presentamos el modelo Madrid-2019 utilizando una carga de  $\pm 0,85 e$ . En este trabajo en cambio, exploramos diferentes valores de cargas para los iones con el fin de reproducir los valores experimentales de propiedades de transporte que eran sobreestimados con el modelo Madrid-2019 y aún más con modelos de cargas unitarias. Este nuevo modelo de potencial se denominará Madrid-Transport y se trata de un modelo no polarizable para ser utilizado con el modelo de agua TIP4P/2005. Se han empleado cargas de  $\pm 0,75 e$  para los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para describir con precisión no sólo las densidades sino también las viscosidades y los coeficientes de difusión de disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad experimental del cloruro sódico. Sin embargo, la disminución de la carga de los iones lleva a una peor descripción de otras propiedades como el descenso crioscópico del hielo, la predicción de la temperatura a la que ocurre el máximo en densidad (a presión atmosférica) o la tensión superficial. Esta última magnitud puede describirse correctamente utilizando una carga de  $\pm 0,92 e$  con un nuevo modelo también desarrollado en este trabajo llamado Madrid-Interfacial.





---

---

## Summary

In this work we have developed a new force field based on scaled charges for NaCl. Previously, we have presented the Madrid-2019 model using a charge of  $\pm 0.85 e$ . In this work we explore different values of charge for the ions in order to reproduce several transport properties which were overestimated with Madrid-2019 force field and with unit charge models. This force field named as Madrid-Transport is a nonpolarizable model which can be used with the TIP4P/2005 water model. A charge of  $\pm 0.75 e$  for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions has been employed to describe accurately not only the densities but also the viscosities and diffusion coefficients of NaCl aqueous solutions in all the concentrations interval up to the experimental solubility limit of NaCl. Decreasing the charge of the NaCl gets worse the description of other properties such as the freezing depression of ice, the prediction of temperature of maximum density (at room pressure) or interfacial tension. The last one which can be described properly using a charge of  $\pm 0.92 e$  with a new force field also developed in this work called Madrid-Interfacial.



---

## Introducción

### 1.1 Motivación

**E**n la actualidad, la simulación molecular se ha convertido en una herramienta muy utilizada para el estudio de una gran variedad de sistemas. Las simulaciones mediante ordenador permiten obtener una visión microscópica de la materia ayudando así a entender el origen de diferentes fenómenos físicos como pueden ser la nucleación de hidratos de metano en agua [1-3] o incluso la asociación de iones a en disolución [4]. Además, las simulaciones permiten explorar el comportamiento de la materia en condiciones de presión y temperatura difíciles de alcanzar experimentalmente [5].

Antes de la llegada de las simulaciones la teoría era la única manera de vincular el comportamiento microscópico de la materia con el comportamiento macroscópico. Sin embargo, en una teoría además de una descripción aproximada de las interacciones intermoleculares, hay que introducir aproximaciones para obtener resultados analíticos y accesibles. Por tanto, cuando uno compara los resultados que se obtienen mediante teoría con los experimentos, se comprueba al mismo tiempo el potencial intermolecular utilizado y las aproximaciones introducidas. En cambio, cuando se utilizan simulaciones por ordenador, también se necesita una descripción aproximada de la interacción intermolecular pero no se introducen más aproximaciones, de modo que se obtienen resultados exactos para el modelo de potencial considerado. Es por ello, que cuando se comparan simulaciones con experimentos se está probando únicamente la validez del modelo de potencial empleado. Además, al comparar la simulación y la teoría para el mismo modelo de potencial, se está probando únicamente la validez de las aproximaciones realizadas en el tratamiento teórico. Se puede pensar por tanto que las simulaciones ocupan una posición central entre la teoría y el experimento. Por tanto, la simulación se presenta como una herramienta útil que será utilizada en este trabajo. El objetivo de este trabajo será proponer un modelo de potencial (force field) para describir las propiedades de transporte de disoluciones de NaCl en agua.

## 1.2 Campos de fuerza / Force Fields

Los campos de fuerza (más comúnmente llamados en inglés *force fields*) describen el potencial intermolecular utilizado en una simulación por ordenador. En este trabajo se calcularán diferentes propiedades relacionadas con disoluciones de electrolitos. Por tanto, la principal discusión radica en los modelos de potencial que existen actualmente para el agua e iones. En cuanto al agua se utilizará el modelo TIP4P/2005 [6] desarrollado por Abascal y Vega. Como quedó demostrado en un estudio publicado en 2011 [7] en el que se compararon las predicciones de diferentes modelos de agua, es el modelo rígido y no-polarizable que mejores predicciones proporciona en la descripción de un gran número de propiedades (incluyendo las propiedades de transporte).

Existen numerosos modelos para una gran variedad de iones [8–13] (la gran mayoría para cloruro de sodio pero también para diferentes cloruros o sulfatos e incluso para cationes divalentes). Aunque en el caso del agua existe un cierto consenso sobre qué modelos son superiores, en el caso de disoluciones de electrolitos la situación podría calificarse de caótica puesto que no se ha hecho un estudio exhaustivo y comparativo global para analizar en detalle qué modelos son superiores a otros. En los últimos años diferentes autores han señalado que existe un problema general con la inmensa mayoría de los *force fields* para iones. La mayoría de ellos poseen una solubilidad por debajo de la solubilidad experimental. El caso más importante es el del cloruro sódico cuya solubilidad en muchos modelos se mueve en el intervalo 0,1 m - 3,7 m [14] (cuando la solubilidad experimental del cloruro sódico en agua es alrededor de 6,1 m). Por tanto, los resultados obtenidos con estos modelos no deben de ser demasiado útiles ya que la descripción física del sistema es incorrecta. Es importante destacar que no es tan importante que un determinado modelo de potencial para una sal reproduzca su solubilidad experimental sino que el modelo no precipite por debajo de ese valor de solubilidad. Es decir el modelo puede tener un valor de solubilidad por debajo del experimental pero puede ser metaestable hasta una concentración determinada y no precipitar que es el principal problema. Aunque no hay estudios extensivos, en general una sal precipita en simulación cuando se supera la solubilidad del modelo en un factor en el intervalo 3-4. Sin embargo, para muchos modelos de NaCl la solubilidad está por debajo de 2 m y por lo tanto es de esperar la precipitación espontánea en simulación cuando se alcanza la solubilidad experimental. Podríamos concluir por tanto que un modelo de NaCl, para ser razonable debería poseer una solubilidad como mínimo superior a 2 m. A la vista de los trabajos publicados en este campo se llega a la conclusión de que si queremos resultados razonables para diferentes propiedades de las disoluciones acuosas de electrolitos necesitamos buenos *force fields* con valores razonables de solubilidad y sobre todo que no precipiten por debajo del límite de solubilidad experimental de la sal.

En cuanto a la solubilidad de los modelos de NaCl más utilizados dentro del campo de la simulación de electrolitos, la mayoría son valores muy por debajo del valor experimental. De hecho, el modelo Smith-Dang (SD) [15] tiene una solubilidad alrededor de 0,6 m y el Joung-Cheatham (JC) [16] (probablemente el modelo más utilizado para NaCl) un valor de 3,7 m. Teniendo en cuenta que la solubilidad experimental del NaCl en agua es 6,1 m está claro que los modelos actuales presentan claras deficiencias como se puede ver en la Tabla 1.1 dónde el único modelo que da un resultado de solubilidad similar al experimental es el modelo Madrid original (para el modelo Madrid-2019 no se han calculado solubilidades aunque posiblemente serán similares a las del modelo Madrid original). En 2015, Jiang *et al.* [17] demostraron que utilizando modelos polarizables como el BK3 [18] se podían obtener valores razonables para bastantes propiedades. Sin embargo, el uso de modelos polarizables aumenta entre 5 y 10 veces el coste computacional respecto a los modelos no polarizables. Aún así, la

solubilidad del modelo BK3 (aún siendo polarizable) se encuentra por debajo del valor experimental.

Tabla 1.1: Solubilidades de diferentes modelos de NaCl en combinación con diferentes modelos de agua a 298 K y 1 bar. Reproducido del trabajo de Panagiotopoulos. [19]

Modelo de Agua	Modelo de Sal	Solubilidad (mol/kg)	Referencia
TIP3P	JC	1,5	[20]
TIP4P-Ew	JC	1,4	[21]
SPC/E	JC	3,7	[22]
SPC/E	SD	0,6	[22]
BK3	AH/BK3	0,6	[17]
TIP4P/ $\epsilon$	NaCl/ $\epsilon$	0,1	[23]
SPC/ $\epsilon$	NaCl/ $\epsilon$	0,1	[23]
TIP4P/2005	Madrid	5,7	[24]
TIP4P/2005	JC	3,5	[24]
Experimental		6,1	[25]

### 1.3 Nuevos modelos de cargas escaladas

La simulación molecular de disoluciones de electrolitos como ya hemos apuntado es un tema emergente en la actualidad y existe un cierto debate sobre cuál es el valor óptimo de la carga para los iones en disolución con el objetivo de describir correctamente la interacción entre las moléculas de agua y los iones. Por un lado, existe una comunidad que sostiene el uso de cargas unitarias i.e.  $\pm 1 e$ . Por otro lado, existe otro grupo que defiende el uso de cargas escaladas con valores que oscilan desde 0,75 hasta 0,85  $e$ . Aunque estos valores de las cargas puedan parecer extraños la justificación se basa en que existe cierta transferencia de carga entre las moléculas de agua de la esfera de hidratación y los iones. El origen de este debate surge en 2012 cuando Yethiraj y colaboradores [26] mostraron que ninguno de los modelos de sal que probaron (ni polarizables ni no polarizables) eran capaces de reproducir la dependencia del coeficiente de difusión del agua con la concentración en disoluciones de electrolitos, indicando probablemente que la interacción entre el agua y los iones era demasiado fuerte. Por estas razones, diferentes autores comienzan a proponer modelos de potencial basados en cargas escaladas como Kann y Skinner [27] siguiendo la recomendación de Leontyev y Stuchebrukhov [28] que fueron los primeros que propusieron el uso de cargas escaladas para evitar los problemas que señalaban Yethiraj y colaboradores [26].

En los últimos años el uso de las cargas escaladas ha ido ganando adeptos debido a que su utilización permite reproducir propiedades relevantes como la densidad, los coeficientes de difusión o la solubilidad [29, 30]. Las cargas escaladas son capaces incluso de describir cuantitativamente el efecto salting out del metano que era sobreestimado al utilizar cargas unitarias [31]. Por estas razones diferentes grupos han adoptado el uso de cargas escaladas y han propuesto diferentes force fields [32–35]. En el caso del grupo de investigación en el que se enmarca este trabajo, se desarrolló el modelo Madrid-2019 con cargas  $\pm 0,85 e$ . El origen de este valor se basa en el estudio de Kann y Skinner [27]. La constante dieléctrica del agua es 78,4 experimentalmente y la contribución electrónica a la constante

dieléctrica del agua ( $q_{el}$ ) experimentalmente es 1,78. El origen de la carga escalada se calcula como

$$q_{esc} = 1/\sqrt{q_{el}} = 1/\sqrt{1,78} = 0,75 \quad (1.1)$$

Sin embargo, el modelo Madrid-2019 se construye a partir del modelo de agua TIP4P/2005 cuya constante dieléctrica es 57. Kann y Skinner proponen que la energía entre dos cargas  $e$  con una constante dieléctrica de 78,4 es la misma que entre dos cargas  $0,85e$  con una constante dieléctrica de 0,85, y eso haría que se cumpliera la ley de Debye y que la proporción entre constante dieléctrica y contribución electrónica a la constante dieléctrica se mantuviera constante es decir  $78,4/1,78 = 44$ . Conociendo ese valor y la constante dieléctrica del modelo de agua a utilizar se puede calcular la contribución electrónica a la constante dieléctrica del agua de dicho modelo y por tanto la carga de los iones en el modelo utilizando la ecuación 1.1. Obteniendo finalmente un valor de 0,85 para el modelo TIP4P/2005 que es el que nos ocupa en este caso.

Sin embargo, pese a la mejora en los resultados de una gran variedad de propiedades los modelos de cargas escaladas no son perfectos y para determinadas propiedades parece que hace falta el uso de diferentes cargas. En este trabajo exploraremos en profundidad el uso de las cargas escaladas y desarrollaremos nuevos modelos que permitan describir propiedades de interés. Principalmente, se estudiarán propiedades que son descritas de forma incorrecta tanto por los modelos tradicionales de cargas unitarias como por el modelo de cargas escaladas Madrid-2019. [35] En concreto haremos especial énfasis en el estudio de la viscosidad ya que se trata de una propiedad que los modelos de cargas unitarias sobreestiman inmensamente y que el modelo Madrid-2019 con cargas escaladas también sobreestima aunque mejora los resultados de los modelos de cargas unitarias. Otras propiedades de interés serán la tensión superficial (sobreestimada por los modelos de cargas unitarias e infraestimada por el modelo Madrid-2019), el descenso crioscópico del hielo o la temperatura a la que ocurre el máximo en densidad (TMD).

## 1.4 Objetivos

En este trabajo se estudiará el efecto de la carga en de diferentes propiedades de interés y se desarrollarán nuevos modelos de potencial para el cloruro sódico que permitan describir correctamente varias de estas propiedades. Los objetivos principales serán los siguientes:

- Estudio del efecto de la carga de los iones en las propiedades de transporte y desarrollo de un modelo de potencial de cloruro sódico que reproduzca no sólo la densidad sino también la viscosidad de las disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad de la sal.
- Estudio del efecto de la carga de los iones en el incremento de tensión de superficial y desarrollo de un modelo de potencial de cloruro sódico que reproduzca tanto la densidad como el incremento a medida que aumenta la concentración de NaCl.
- Estudio en el cloruro sódico del efecto de la carga de los iones en el descenso crioscópico y en la temperatura dónde ocurre el máximo en densidad (TMD).
- Responder a las incógnitas que plantea el uso de cargas escaladas para el cálculo de diferentes propiedades.

---

## Metodología

### 2.1 Dinámica Molecular

El estudio realizado en este trabajo se ha llevado a cabo utilizando la técnica de simulación computacional de la Dinámica Molecular, que fue propuesta por vez primera en el año 1957 por Beni Alder. [36–38] Desde entonces su aplicación y utilización ha crecido de manera exponencial. La forma más sencilla de entender la Dinámica Molecular es describirla en el colectivo microcanónico (NVE), esto es para un sistema cerrado de volumen fijo que no puede intercambiar trabajo ni energía con el exterior. En dicho colectivo se mantendrán constantes el número de moléculas, el volumen y la energía del sistema. En Dinámica Molecular cada una de las moléculas que conforman el sistema estudiado viene dada por su posición inicial  $\vec{r}_i(o)$  y su velocidad inicial  $\vec{v}_i(o)$ . El objetivo fundamental de esta técnica consiste en resolver las ecuaciones de Newton para el movimiento obteniendo así las posiciones  $\vec{r}_i(t)$ , velocidades  $\vec{v}_i(t)$  y aceleraciones  $\vec{a}_i(t)$  en sucesivos tiempos.

Denominemos  $U(\vec{r}^N)$  como la energía potencial del sistema para una configuración de sus partículas descrita por  $\vec{r}^N$ . Entonces las ecuaciones del movimiento para cada partícula  $i$  (átomo o molécula) vienen descritas por la ecuación:

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2.1)$$

donde  $\vec{F}_i$  es la fuerza que actúa sobre la molécula  $i$  (y que se obtiene como es habitual del gradiente cambiado de signo del potencial) debido a las interacciones con las otras  $(N - 1)$  partículas,  $\partial/\partial \vec{r}$  es el gradiente, y  $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Una vez calculadas las posiciones y velocidades (momentos), a partir de la ecuación (2.1) a diferentes tiempos, las propiedades del sistema pueden ser evaluadas promediando las funciones microscópicas apropiadas.

Las ecuaciones de movimiento de Newton no se pueden resolver analíticamente pero sí numéricamente. Lo que se hace es ir evaluando la configuración (posición y velocidad) tras incrementos pequeños en el tiempo  $\delta t$  (típicamente de 1 fs). Para integrar las ecuaciones de movimiento se utilizará el algoritmo de Verlet [39] que se basa en la siguiente ecuación:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (2.2)$$

Lo que nos indica que si sabemos donde está una cierta molécula y donde estuvo en el paso anterior, calculando la aceleración se puede estimar donde se encontrará en el paso siguiente.

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.3)$$

Por último, la velocidad asociada a la molécula  $i$  se puede determinar a partir de:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.4)$$

En las simulaciones de Dinámica Molecular uno de los colectivos más utilizados además del colectivo microcanónico es el canónico o colectivo  $NVT$ . Para este tipo de simulaciones la energía de los procesos se regula mediante el empleo de un termostato. Dentro de los termostatos desarrollados para controlar la temperatura del sistema destacan el termostato de Berendsen [40] y el termostato de Nosé-Hoover [41, 42]. El termostato de Berendsen trabaja escalando las velocidades de las partículas de acuerdo a una temperatura de referencia de un baño externo  $T_0$ . En el caso del termostato Nosé-Hoover, el utilizado en este trabajo, su fundamento es diferente al de Berendsen pues en este caso se modifican las ecuaciones de Newton para que las configuraciones obtenidas sean las representativas del colectivo canónico (NVT). Para ello se introduce un término de fricción que frena o acelera las partículas dependiendo de que la temperatura instantánea sea superior/inferior a la deseada. Otro de los colectivos más utilizados es el colectivo  $NpT$ , en el cuál se mantienen constantes el número de moléculas  $N$ , la presión  $p$  y la temperatura  $T$ . En este caso además de incorporar un termostato para controlar la temperatura es necesario acoplar un barostato para mantener la presión del sistema constante. En este trabajo se empleó un barostato de tipo Parrinello-Rahman [43, 44], el cuál es similar al acoplamiento del termostato de Nose-Hoover, aunque está basado en este caso en el reescalado de las posiciones de las moléculas.

Mediante el método de Dinámica Molecular se pueden calcular tanto propiedades estáticas como dinámicas. Ambos tipos se dividen a su vez en microscópicas y macroscópicas. La propiedad microscópica estática más reseñable es la función de distribución radial  $g(r)$  (que también puede obtenerse experimentalmente a partir de medidas de difracción de rayos-X o neutrones ya que está relacionada con el factor estructura). Se puede definir la función de distribución radial  $g(r)$  como una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  desde una partícula de referencia dada. Entre las propiedades macroscópicas que se pueden obtener están: la temperatura, que se obtiene a partir de la velocidad cuadrática media; la presión, calculada a partir del teorema del virial o la capacidad calorífica a presión constante que se obtiene de las fluctuaciones de la entalpía. Entre las propiedades macroscópicas dinámicas que se pueden determinar destacan la viscosidad, el coeficiente de difusión y la conductividad térmica.

Típicamente en una simulación se utilizan entre 500 y 10000 moléculas. En un sistema tan pequeño la mayoría de las moléculas se encontrarían en contacto con las paredes de la caja que contienen al sistema. Las propiedades obtenidas se verían fuertemente afectadas por los efectos de superficie. El problema de los efectos de superficie se puede solucionar aplicando las **condiciones de contorno periódicas**. La caja cúbica (elegida así por su simple geometría) se replica a través del espacio para formar un enrejado infinito. De este modo, la caja central es representativa de un líquido (o de un



sólido) y está rodeada de réplicas de sí misma (y no de una pared) [45, 46]. Cuando se realiza la simulación y una molécula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma manera. De esta forma, en el caso de que una molécula salga de la caja central, una de sus imágenes periódicas entra en su lugar por el lado contrario. Por tanto no hay paredes en la frontera de la caja central, y ninguna de las moléculas se encuentra en la superficie. De esta manera, la densidad de la caja central (y de ahí, en el sistema entero) se conserva. En una simulación no es necesario almacenar las coordenadas de todas las imágenes (es un número infinito) sino simplemente las de la caja central. Una analogía semejante existe para un sistema periódico en tres dimensiones.

La verdadera cuestión radica en si se puede comparar un sistema pequeño e infinitamente periódico con un sistema macroscópico. Esto dependerá del potencial intermolecular elegido para el sistema. Para un líquido constituido por átomos que experimentan interacciones de tipo Lennard-Jones, se puede realizar una simulación en una caja cúbica de lado  $L = 6\sigma$  sin que una partícula sea capaz de sentir la geometría del enrejado periódico ya que la interacción tiene un carácter muy débil. Sin embargo, cuando se trabaja con potenciales de largo alcance ( $u(r) \sim r^{-u}$ , donde  $u$  adopta el valor 1, 2 ó 3), lo cuál es típico en iones y moléculas con momento dipolar, la interacción que habrá entre las partículas y sus propias imágenes de las cajas vecinas será mucho más intensa, debiéndose solventar este problema, lo cuál se hace incluyendo las sumas de Ewald. [46, 47]

## 2.2 Criterio de imagen mínima y truncamiento del potencial

La base de la simulación mediante el método de la Dinámica Molecular radica en el cálculo de la energía potencial de una determinada configuración y las fuerzas que actúan sobre todas las moléculas. Si se realiza el cálculo de las fuerzas que actúan sobre la molécula 1, es decir, las contribuciones de energía potencial que involucran a la molécula 1, suponiendo un potencial de tipo par aditivo, se deben incluir las interacciones entre la molécula 1 y todas las otras moléculas  $i$  que pertenecen a la caja de simulación. Considerando que la caja involucra  $N$  moléculas, habrá  $N - 1$  términos en la suma. Sin embargo, en principio, para el cálculo del potencial, habría que tener en cuenta todas las interacciones de la molécula 1 con sus vecinas, incluyendo también las imágenes especulares  $i_A, i_B$ , etc. de las cajas vecinas. No obstante, este número de interacciones sería infinito, y por supuesto, imposible de calcular en la práctica.

Para solucionar este problema de sumas infinitas, se llevan a cabo dos procesos: el criterio de imagen mínima y el truncamiento del potencial. Teniendo una función de energía potencial de corto alcance, se puede restringir la suma de todas las interacciones haciendo una aproximación. Para realizar esta aproximación se considera la molécula 1 como el centro de una región del mismo tipo y tamaño que la caja de simulación (Figura 2.1). La molécula 1 interactúa con todas las moléculas cuyo centro se encuentre dentro de esta región, es decir, con las imágenes periódicas más cercanas de las otras  $N - 1$  moléculas. A este proceso se llama **Criterio de Imagen Mínima** y es una consecuencia directa de aplicar las condiciones de contorno periódicas.

En el criterio de imagen mínima el cálculo de energía involucra una serie de términos de interacción, concretamente,  $N(N - 1)/2$ . Esto puede resultar todavía un cálculo costoso para un sistema de 1000 moléculas. Sin embargo, existe una aproximación adicional que mejora apreciablemente esta situación y que consiste en el **Truncamiento de Potencial**. Para el truncamiento del potencial se debe realizar la suposición de que el potencial intermolecular se hace cero a partir de una cierta distancia que

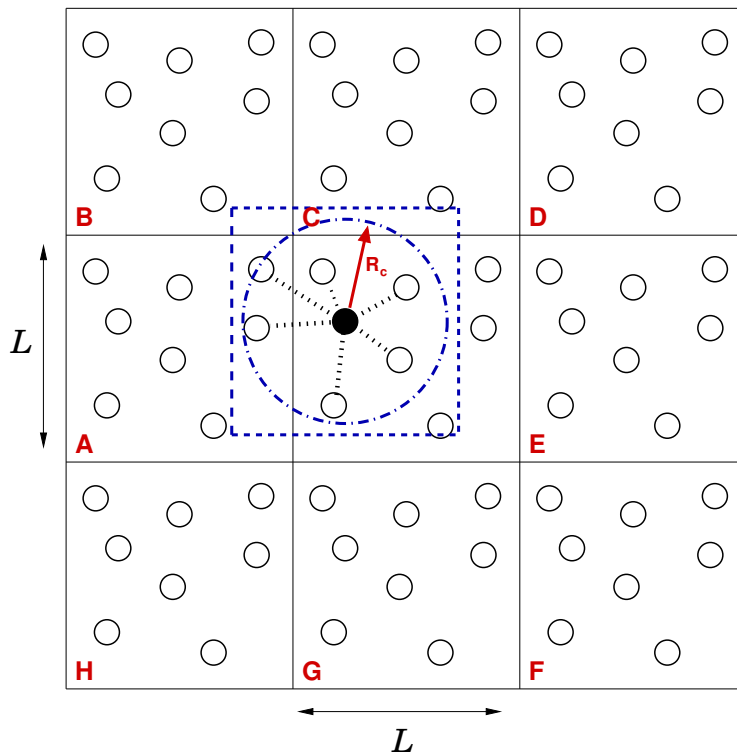


Figura 2.1: Criterio de imagen mínima en un sistema de dos dimensiones. La caja central contiene ocho moléculas. La caja construida en torno al centro de la molécula 1 (representada en color negro) también contiene ocho moléculas. El círculo de trazo discontinuo representa la distancia a la que se trunca el potencial.

denominaremos distancia de corte  $r_c$  (en inglés “cutoff”). Durante la simulación solo se consideran las energías y fuerzas debidas a moléculas que están a una distancia inferior a  $r_c$ . El círculo de trazo discontinuo de la Fig. 2.1 representa el cutoff.

En una caja de simulación de lado  $L$ , el número de vecinos considerados se reducen por un factor de aproximadamente  $4\pi r_c^3/3L^3$  (en el caso de que  $r_c = L/2$ , se reduciría por un factor de  $\approx 1/2$ ). La introducción de un cutoff esférico debe suponer una perturbación pequeña al sistema, por tanto, la distancia de corte debe ser suficientemente grande para asegurarlo. En el caso de átomos con centros de potencial tipo Lennard-Jones, el potencial intermolecular se suele truncar a una distancia como mínimo de  $r_c = 3\sigma$ , donde  $\sigma$  es uno de los parámetros característicos del potencial de Lennard-Jones (LJ) dado por la siguiente expresión y presentado en la Figura 2.2:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.5)$$

Se debe señalar también que la distancia de corte del potencial ( $r_c$ ) no debe ser mayor que la mitad del lado de la caja,  $L$ , asegurando de esta manera el criterio de imagen mínima explicado anteriormente [45, 46].

$$r_c \leq \frac{L}{2}, \quad (2.6)$$

La utilización de esta regla supone un gran ahorro computacional ya que se evita el tener que calcular las infinitas interacciones entre la molécula 1 y todas las demás del sistema. De esta forma sólo hace falta calcular las interacciones de aquellas moléculas situadas a una distancia menor de  $r_c$ .

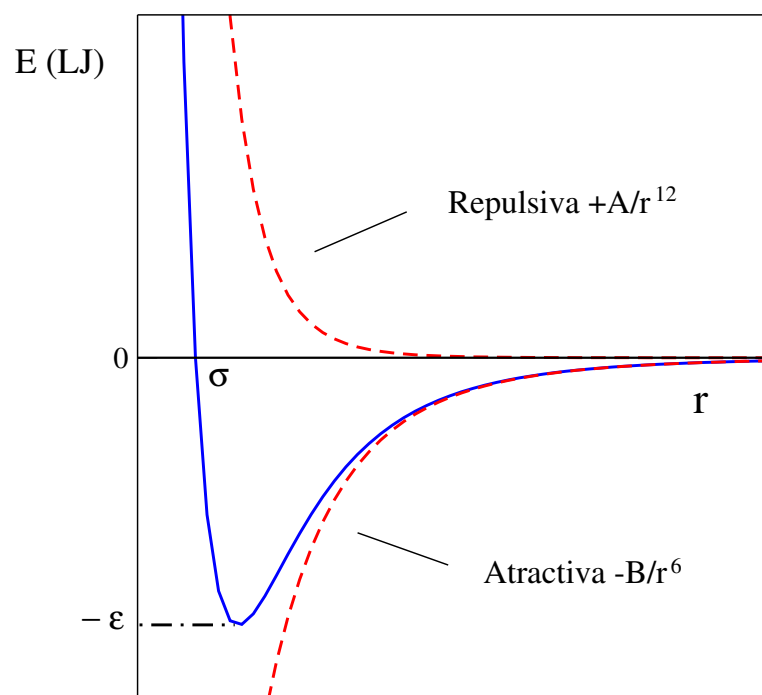


Figura 2.2: Potencial tipo Lennard-Jones. Donde  $\epsilon$  se define como el mínimo de energía potencial y  $\sigma$  como la distancia a la que el potencial vale cero.

A pesar de las aproximaciones realizadas para ahorrar gasto computacional, el truncamiento del potencial realizado afecta muy poco al cálculo de propiedades con respecto al sistema real (potencial LJ sin trincar). No obstante, se suele hacer una corrección de largo alcance de la energía (es la energía no considerada desde  $r_c$  a  $\infty$ ):

$$E = \frac{\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.7)$$

donde  $\rho$  es la densidad del sistema y se expresa como  $\rho = N/V$  siendo  $N$  el número de partículas y  $V$  el volumen del sistema. Para la corrección de largo alcance de la energía se suele suponer que  $g(r)$  (función de distribución radial) adopta el valor de 1. Existe además una fórmula análoga para corregir el efecto del truncamiento del potencial sobre la presión.

## 2.3 Modelos de potencial

Una vez explicado el fundamento de la Dinámica Molecular y después de unas breves nociones de las técnicas utilizadas en simulación, el siguiente paso consiste en explicar como hemos modelado cada uno de los sistemas utilizados en este trabajo. Para ello mostraremos los modelos de potencial utilizados para el agua y el NaCl.

### 2.3.1 Modelos de potencial del agua

En la Tabla 2.1 se recogen los parámetros de dos modelos de potencial de agua más utilizados en simulación: SPC/E y TIP4P/2005. Ambos modelos tienen en común un centro de interacción Lennard-Jones situado sobre el oxígeno y cargas puntuales positivas sobre los hidrógenos. Son modelos rígidos y no polarizables: no presentan flexión del ángulo de enlace H-O-H, vibración de los enlaces

O-H, ni modificaciones en la distribución electrónica de la molécula. Además, cabe destacar que en el modelo TIP4P/2005 la carga negativa no se sitúa sobre el oxígeno, sino a una distancia  $d$  del átomo de oxígeno, en la bisectriz de la molécula. En la Figura 2.3 se esquematiza un modelo TIP4P/2005 y un modelo SPC/E.

Tabla 2.1: Parámetros de los potenciales de agua SPC/E y TIP4P/2005.  $d_{OH}$  es la distancia entre el oxígeno y los hidrógenos. El ángulo que forman el oxígeno y los dos hidrógenos se denota con H-O-H.  $\sigma$  es el diámetro molecular.  $\epsilon/k_B$  es el mínimo de energía de la interacción LJ entre dos oxígenos y la carga de los protones es  $q_H$ .  $d_{OM}$  es la distancia entre el oxígeno (centro LJ) y el sitio donde se ubica la carga negativa situada para el modelo TIP4P/2005 en la bisectriz de la molécula.

Modelo	$d_{OH}(\text{\AA})$	H-O-H	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$q_H(\text{e})$	$d_{OM}(\text{\AA})$
SPC/E	1.0	109.47	3.1656	78.2	0.4238	-
TIP4P/2005	0.9572	104.52	3.1589	93.2	0.5564	0.1546

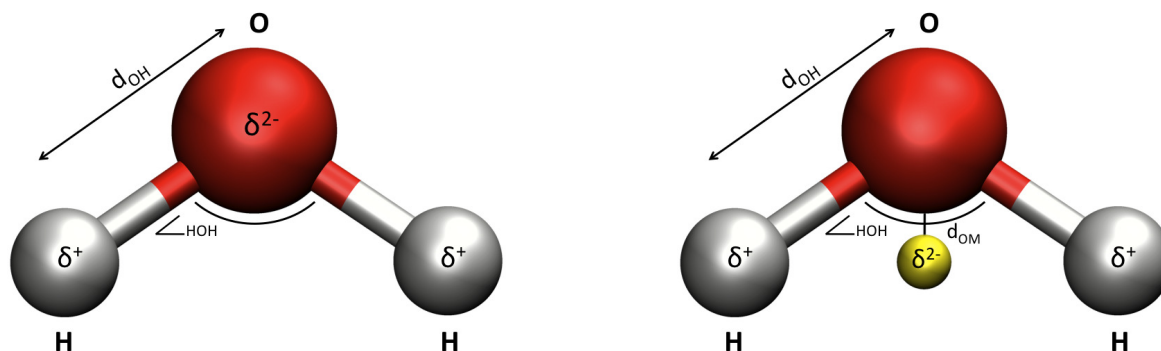


Figura 2.3: Representación esquemática del modelo SPC/E (izquierda) y TIP4P/2005 (derecha). Los oxígenos se representan por esferas rojas y los hidrógenos por esferas grises. En el modelo TIP4P/2005, el centro M se representa por una esfera de color amarillo. En ambos casos, las cargas vienen definidas por el símbolo  $\delta$ .

En el modelo SPC/E, la carga negativa está localizada sobre el átomo de oxígeno y la positiva repartida entre los dos átomos de hidrógeno. El centro de interacción Lennard-Jones está situado en el átomo de oxígeno. No se emplean los valores experimentales de distancias O-H ni ángulos H-O-H; como distancias O-H se emplea  $1 \text{ \AA}$  y para el ángulo formado por los hidrógenos se considera  $109,5^\circ$ . El modelo SPC/E fue propuesto por Berendsen *et al.* [48] (fallecido en octubre del 2019).

Por otro lado, en el modelo TIP4P/2005 y en general en los modelos del tipo "TIP4P" (el primero fue propuesto por Jorgensen *et al.* [49]), se emplean los valores experimentales de distancias O-H y ángulos H-O-H. Tienen un único sitio de interacción Lennard-Jones localizado en la posición del átomo de oxígeno. Las dos cargas puntuales positivas están situadas en las posiciones de los hidrógenos.

En este trabajo se utilizará para el agua el modelo TIP4P/2005 [6] que reproduce el máximo de densidad a presión ambiente del agua líquida en función de la temperatura [50]. Este modelo, desarrollado en el grupo de investigación donde se enmarca este trabajo, es ampliamente utilizado en la actualidad en todo el mundo pues ha demostrado reproducir un buen número de las propiedades experimentales del agua.

### 2.3.2 Modelos de potencial de iones

Durante las últimas décadas uno de los objetivos en el campo de la simulación ha sido el desarrollo de modelos de potencial para disoluciones acuosas de electrolitos. Este trabajo se centra en el estudio del efecto de la carga de los iones en estos modelos sobre diferentes propiedades. Para realizar este estudio se han desarrollado diferentes modelos de sal en los que hemos cambiado principalmente la carga. Hay que destacar que para todos los modelos hemos ajustado los parámetros para reproducir la densidad de las disoluciones de NaCl en todo el intervalo de concentraciones. Es decir, todos los modelos que hemos desarrollado dan bien la densidad y una vez reproducen esta propiedad ya se estudiarán el resto de propiedades de interés.

El objetivo de este trabajo es el estudio del efecto de las cargas a la hora de evaluar propiedades en disoluciones de electrolitos. Para ello se utilizarán principalmente los modelos desarrollados en este trabajo, el modelo Madrid-2019 [35] y dos modelos con cargas unitarias: el modelo JC-TIP4P/2005 [16] y el modelo de Yagasaki et al. [12]. Merece la pena hablar brevemente de ambos modelos. El modelo de electrolitos Joung-Cheatham es uno de los más populares y ampliamente utilizados en simulación molecular (2155 citas según Google Scholar). Este modelo fue desarrollado para combinarlo con una variedad de modelos de agua entre los que se encontraban los modelos: TIP3P [49], TIP4P-Ew [51] y el SPC/E [48]. Estudios previos han demostrado que en el caso del NaCl es un modelo con una solubilidad razonablemente buena si se combina con el modelo de agua SPC/E (3,7 m) [52]. Además se ha demostrado que se puede cambiar el modelo de agua sin degradar mucho los resultados. [53] En 2016 Benavides et al. propusieron el modelo Joung-Cheatham-TIP4P/2005 que resulta de utilizar los parámetros del modelo JC para agua SPC/E y utilizar las reglas de LB para la interacción ión-agua [54] obteniendo resultados muy razonables. Por otro lado, el modelo desarrollado por Yagasaki et al. fue un trabajo en el que el objetivo principal era reproducir la solubilidad experimental del NaCl con diferentes modelos de agua (SPC/E, TIP3P y TIP4P/2005). Este modelo además no optimiza las interacciones de los iones con el agua ni de los cationes con los iones. Estas interacciones (que todos los demás modelos utilizados en este trabajo sí que han optimizado) son descritas en este caso mediante las reglas de Lorentz-Berthelot (ecuaciones 2.8 y 2.9)

$$\sigma_{i-j} = \frac{(\sigma_{i-i} + \sigma_{j-j})}{2} \quad (2.8)$$

$$\epsilon_{i-j} = \chi \sqrt{\epsilon_{i-i} \cdot \epsilon_{j-j}} \quad (2.9)$$

Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  para los modelos utilizado se recogen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Parámetros de los modelos de potencial para NaCl Madrid-2019 [35], JC-TIP4P/2005 [16], Yagasaki et al. [12] y resto de modelos desarrollados en este trabajo con diferentes cargas. Las interacciones ión-Ow y catión-anión para el modelo Yagasaki et al. siguen las reglas de Lorentz-Berthelot. Los parámetros en la tabla del modelo de Yagasaki son los recomendados por los autores para utilizar con agua TIP4P/2005.

Modelo	Carga (e)	$\sigma_{ii}$ (Å)	$\epsilon_{ii}$ (kJ/mol)	$\sigma_{iOw}$ (Å)	$\epsilon_{iOw}$ (kJ/mol)	$\sigma_{Na-Cl}$ (Å)	$\epsilon_{Na-Cl}$ (kJ/mol)
JC-TIP4P/2005							
Na	1	2,160	1,47544	2,659	1,06926	3,495	0,280935
Cl	-1	4,831	0,05349	3,994	0,203603		
Modelo Yagasaki et al.							
Na	1	2,032	1,871				
Cl	-1	5,244	0,0175				
Madrid-2019							
Na	0,85	2,21737	1,472356	2,60838	0,793388	3,00512	1,438894
Cl	-0,85	4,69906	0,076923	4,23867	0,061983		
Madrid-Transport							
Na	0,75	2,21737	1,472356	2,42275	0,793388	2,50531	1,438894
Cl	-0,75	4,69906	0,076923	4,05572	0,061983		
Madrid-Interfacial							
Na	0,92	2,21737	1,472356	2,7573754	0,793388	3,1831231	1,438894
Cl	-0,92	4,69906	0,076923	4,2796698	0,061983		
Modelo A							
Na	0,80	2,21737	1,472356	2,4936	0,793388	2,88012	1,438894
Cl	-0,80	4,69906	0,076923	4,18801	0,061983		
Modelo B							
Na	0,775	2,21737	1,472356	2,42225	0,793388	2,58012	1,438894
Cl	-0,775	4,69906	0,076923	4,11301	0,061983		
Modelo C							
Na	0,765	2,21737	1,472356	2,38725	0,793388	2,52012	1,438894
Cl	-0,765	4,69906	0,076923	4,08501	0,061983		
Modelo D							
Na	0,75	2,21737	1,472356	2,38725	0,793388	2,58012	1,438894
Cl	-0,75	4,69906	0,076923	4,07631	0,061983		

## 2.4 Cálculo de propiedades

El estudio realizado en este trabajo se basa en estudiar como afecta la carga a diferentes propiedades de interés. En los siguientes apartados pasaremos a describir el cálculo de dichas propiedades.

### 2.4.1 Densidades, TMD y CIP

Las densidades han sido evaluadas mediante el uso de simulaciones en el colectivo NpT de 50 ns y con sistemas de 555 moléculas de agua con el número correspondiente de iones para reproducir la concentración deseada. El número de moléculas de agua no está elegido al azar. Es una elección útil pues para ese número de moléculas de agua 10 moléculas de NaCl corresponden a una disolución 1

molal de NaCl (mol de NaCl por kg de agua). Las densidades han sido todas evaluadas a 1 bar y 298,15 K.

Reutilizando las simulaciones anteriores se puede calcular también una propiedad interesante, el número de pares iónicos en contacto (CIP por sus siglas en inglés, "contact ion pairs"). El número de CIP es interesante pues nos indica cómo de agregado está el sistema. Más adelante en la discusión de resultados hablaremos más en detalle sobre esto. Para calcular el número de CIP se utilizan las funciones de distribución radial catión-anión usando la ecuación 2.10

$$n^{CIP} = 4\pi\rho_{\pm} \int_0^{r_{min}} g_{+-}(r) r^2 dr, \quad (2.10)$$

donde  $g_{+-}$  es la función de distribución radial catión-anión,  $\rho_{\pm}$  es la densidad numérica de los cationes o aniones y  $r_{min}$  (el límite superior de la integral) es la posición del primer mínimo de la  $g(r)$ .

El cálculo de la TMD (temperatura dónde ocurre el máximo de densidad) se ha realizado a partir de un ajuste cuadrático de las densidades medidas a diferentes temperaturas. El sistema tenía también 555 moléculas de agua pero la duración de cada simulación era de 100 ns ya que cuando se trabaja a temperaturas bajas el sistema tarda más en equilibrar y por tanto se necesita mayor tiempo de simulación que para el cálculo de las densidades (que eran a 298 K).

#### 2.4.2 Propiedades de transporte

Las propiedades de transporte, principalmente la viscosidad y los coeficientes de difusión resultan de gran interés en la ciencia y la industria ya que por ejemplo se utiliza como un indicador cuantitativo de calidad en la industria del aceite, la petroquímica, los alimentos, la farmacéutica, la textil o las pinturas entre otras. Es por ello que el cálculo de estas propiedades mediante simulación ha sido muy estudiado.

En nuestro caso, para el cálculo de la viscosidad se ha utilizado un sistema de mayor tamaño que para la densidad. El sistema en este estudio contenía 4440 moléculas de agua ( $555 \times 8 = 4440$ ) y el número correspondiente de iones ( $10 \times 8 = 80$  para una concentración 1 m). Para evaluar las viscosidades hemos seguido un procedimiento similar al utilizado por González y Abascal [55]. En primer lugar se realiza una simulación NPT de 20 ns para calcular de forma precisa el volumen de la caja de simulación. Después se fija ese volumen en una simulación NVT (de 50 ns) a partir de la cual se realiza el cálculo de la viscosidad. En esa simulación se debe guardar el tensor de presiones  $P_{\alpha\beta}$  cada 2 fs. Finalmente se utiliza la fórmula de Green-Kubo:

$$\eta = \frac{V}{kT} \int_0^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t_0) P_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt, \quad (2.11)$$

siendo el límite superior de la integral es de 10 ps.

Para los coeficientes de difusión del agua se han utilizado los sistemas de 555 moléculas de agua que habíamos usado para el cálculo de la densidad. En este caso hemos utilizado la relación de Einstein para calcular los coeficientes de difusión:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0)]^2 \rangle, \quad (2.12)$$

donde  $\vec{r}_i(t)$  y  $\vec{r}_i(t_0)$  son las posiciones de la partícula  $i$  a un tiempo  $t$  y a un tiempo de origen  $t_0$  y el término  $\langle [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio (MSD). Para todos los resultados

obtenidos se han aplicado, para evitar efectos de tamaño del sistema, las correcciones de Yeh y Hummer [56] que están definidas en la ecuación 2.13

$$D = D_S + \frac{k_B T \xi}{6\pi\eta L} \quad (2.13)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión con las correcciones de Yeh y Hummer incluidas,  $D_S$  es el coeficiente de difusión que se obtiene inicialmente en la simulación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema (298 K en nuestro caso),  $\xi$  es una constante con valor 2,837,  $\eta$  es la viscosidad del modelo utilizado y  $L$  es el lado de la caja de simulación.

### 2.4.3 Descenso crioscópico

En este trabajo se llevará a cabo un estudio del efecto de la carga en el cálculo del descenso crioscópico. Es bien sabido que a medida que se añade sal al agua la temperatura de congelación de ésta decrece. Para estudiar este fenómeno se utilizarán coexistencias directas sólido-líquido. La generación de estas coexistencias se lleva a cabo mediante el equilibrado de las fases líquida y sólida por separado mediante simulaciones  $NpT$ . Una vez equilibradas las fases, el último paso consiste en la unión de ambas, las cuales se ensamblan a lo largo de uno de los ejes. El ensamblaje de fases es un proceso delicado ya que pueden presentarse solapamientos en la interfase lo que provocaría fuertes repulsiones energéticas que harían inviable la simulación.

Una vez generada la coexistencia simulamos a una temperatura y presión determinadas y esperamos a que se alcance la concentración de equilibrio de la sal como se explicará con mayor detalle en la sección de resultados.

### 2.4.4 Cálculo de tensiones superficiales

Una de las propiedades fundamentales asociadas a una interfase entre dos fluidos en coexistencia (en nuestro caso una fase acuosa que es la disolución de NaCl y una fase gaseosa que es el vapor) es la tensión superficial [57]. En este trabajo se realizarán los cálculos relativos a la obtención de dicha magnitud.

La tensión superficial representa el trabajo (energía libre) por unidad de área necesario para la formación de la interfase. La tensión superficial resulta ser una magnitud fundamental para entender fenómenos como el de capilaridad así como para caracterizar los efectos de compuestos surfactantes. Mediante la técnica de dinámica molecular se pueden simular dos fluidos en coexistencia y calcular la tensión superficial. El procedimiento habitualmente utilizado para realizar este cálculo se fundamenta en la interpretación mecánica de la tensión superficial y requiere el cálculo de las componentes del tensor de presiones. Siguiendo la metodología de Vega y de Miguel [58] y utilizando la ecuación 2.14 para calcular las tensiones superficiales [59, 60] en los sistemas que se estudiarán en este trabajo.

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[ p_{zz} - \frac{p_{xx} + p_{yy}}{2} \right] \quad (2.14)$$



donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $p_{xx}$ ,  $p_{yy}$  y  $p_{zz}$  son las respectivas componentes del tensor de presiones y  $L_z$  es la longitud del lado perpendicular a la interfase líquido-vapor.

Mencionar finalmente, que los sistemas con los que se han realizado las simulaciones de tensiones superficiales contienen 6660 moléculas de agua y el número correspondiente de iones. Además el cutoff utilizado ha sido de 1,6 nm debido a lo sensible que es la tensión superficial al radio de corte. Existen técnicas especiales para corregir los efectos del radio de corte en la tensión superficial pero no se han aplicado en este trabajo debido a que sólo se han utilizado en el pasado a sustancias puras y su extensión a mezclas no es trivial. Aún así, existen metodologías interesantes que pudieran ser aplicadas [61–63] (en este trabajo estudiamos variaciones de tensión superficial así que no es necesario).



---

## Resultados y discusión

A continuación pasaremos a comentar los resultados obtenidos con los modelos desarrollados en este trabajo y con varios modelos más (tanto de cargas escaladas como de cargas unitarias) para las diferentes propiedades de interés en este trabajo: densidad, viscosidad, coeficientes de difusión del agua, descenso crioscópico, tensión superficial del agua con sal y temperatura a la que ocurre el máximo en densidad de una disolución acuosa de cloruro sódico.

### 3.1 Densidades

La primera propiedad que cualquier modelo destinado a disoluciones acuosas debe describir es la densidad. Se trata de una propiedad fácil de medir y con una gran cantidad de medidas experimentales que permiten tener valores muy precisos de dicha magnitud. Cualquier modelo que se precie debe reproducir correctamente la densidad en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad de la sal.

En este trabajo hemos desarrollado varios modelos de sal con diferentes cargas (algunos sólo para ver cómo afecta la carga a una determinada propiedad pero que no van a ser utilizados en ningún otro momento). Para todos esos modelos lo primero que se ha hecho es ajustar la densidad. Es decir, **todos los modelos desarrollados en este trabajo reproducen correctamente la densidad de diferentes disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones.**

En este apartado mostramos las densidades que se obtienen con el modelo Madrid-Transport ya que posiblemente es el más interesante de todos los presentados en este trabajo pues es el primer modelo de NaCl capaz de reproducir la viscosidad experimental en todo el intervalo de concentraciones. En la Tabla 3.1 se recogen los resultados numéricos de la densidad obtenidos con el modelo Madrid-Transport.

Tabla 3.1: Resultados del modelo Madrid-Transport obtenidos para la densidad de disoluciones de NaCl a diferentes concentraciones por debajo del límite de solubilidad a una temperatura  $T = 298,15$  K y presión  $p = 1$  bar. Los números entre paréntesis representan el error de los resultados. Los datos experimentales proceden de la referencia [64].

Molalidad (mol/kg)	Densidad kg/m <sup>3</sup>	
	Expt	Sim
0	997,043	997,3(5)
1	1036,21	1036,8(5)
2	1072,27	1072,3(5)
3	1105,76	1105,2(5)
4	1136,91	1135,7(5)
5	1165,91	1164,7(5)
6	1192,88	1193,1(5)

Para mayor claridad visual se han representado los valores de densidad frente a la concentración en la Figura 3.1. Como se puede ver, el modelo es capaz de reproducir la densidad de las disoluciones de cloruro sódico en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad del NaCl que está en 6,1 m. Este resultado es importante pues aunque para los modelos desarrollados en este trabajo y para el modelo Madrid-2019 [35] la densidad era una propiedad a ajustar en el proceso de optimización de parámetros, para otros modelos como el Joung-Cheatham [16] o el Smith-Dang [15] (modelos típicos de iones) la densidad de las disoluciones acuosas no fue una propiedad utilizada en el ajuste (se utilizó más bien la densidad del NaCl sólido). Ciertamente los modelos desarrollados en este trabajo han sido diseñados para el estudio de disoluciones acuosas de electrolitos y no para el estudio de las sales en fase sólida.

Cabe destacar en este punto que todas las propiedades serán estudiadas hasta el límite de solubilidad experimental del NaCl y que ningún modelo de los estudiados hasta el momento o de los desarrollados en este trabajo precipita por debajo de dicha solubilidad experimental. Sin embargo, es cierto que no hemos calculado la solubilidad de los modelos propuestos en este trabajo. Si bien es verdad que la solubilidad del modelo Madrid original [24] con carga escalada 0,85 sí se calculó en un trabajo previo y resultó ser de 5,7 m (muy cercana al valor experimental de 6,1 m). Y que, en general, esperamos que los modelos de cargas escaladas no posean solubilidades muy bajas.

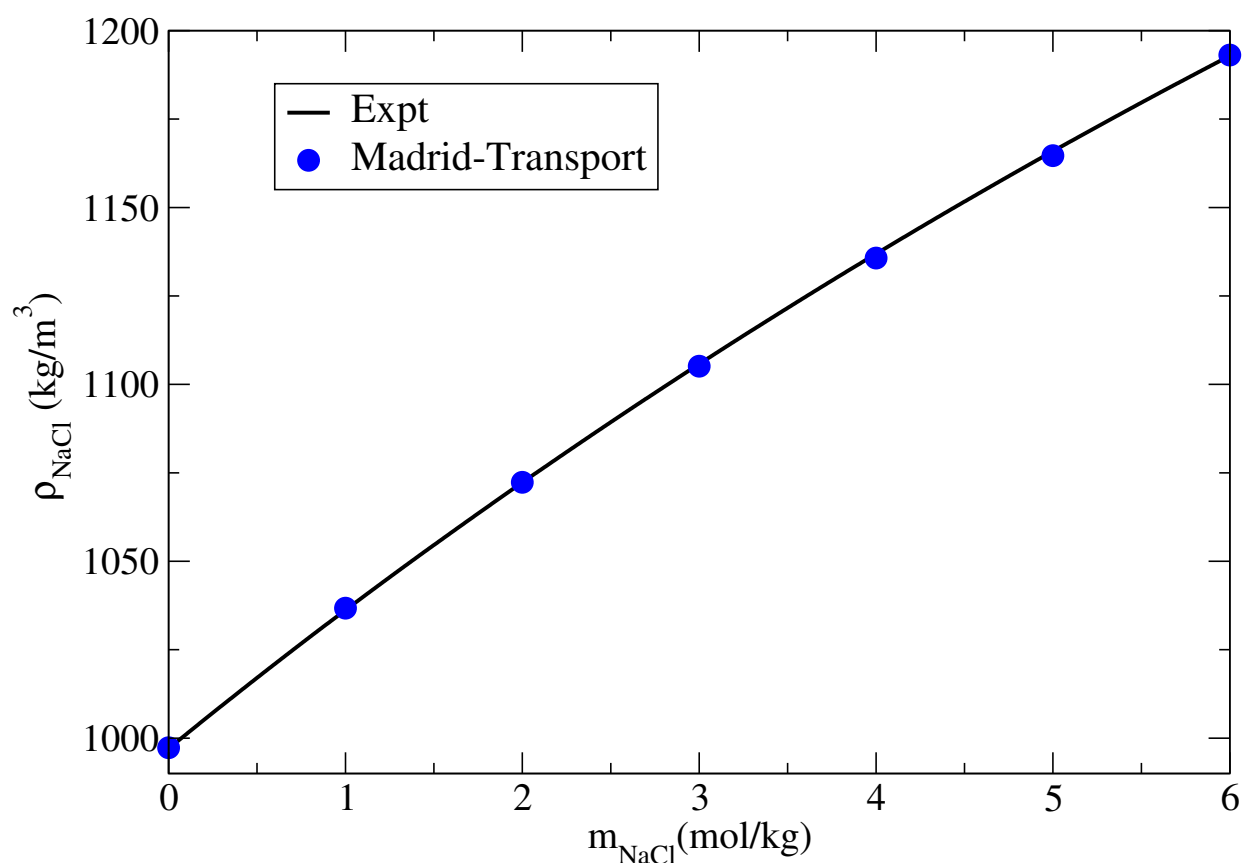


Figura 3.1: Densidad en función de la molalidad a  $T = 298,15$  K y  $P = 1$  bar para diferentes disoluciones acuosas de NaCl. Círculos azules: Madrid-Transport. Línea sólida negra: s ajuste de los resultados experimentales de la referencia [64].

## 3.2 Propiedades de Transporte

Dentro de las propiedades de transporte se estudiarán tanto los coeficientes de difusión como la viscosidad.

### 3.2.1 Viscosidades

La viscosidad es una propiedad difícil de reproducir en simulación para sistemas de disoluciones acuosas de electrolitos. Es cierto que para el agua pura la viscosidad se puede describir correctamente utilizando el modelo TIP4P/2005, pero para disoluciones de electrolitos no pasa así.

Ya en el modelo Madrid-2019 [35] se mostraba que los resultados que se obtenían para las viscosidades con modelos de cargas escaladas mejoraban notablemente los resultados de los modelos de cargas unitarias. Aún así con ambos modelos se sobreestimaban los valores experimentales de las viscosidades. En la Tabla 3.2 se recogen los resultados numéricos para todos los modelos utilizados en este trabajo y se puede ver que el modelo JC-TIP4P/2005 duplica el valor experimental que debería obtenerse de viscosidad para una disolución acuosa de NaCl 4 m. El modelo Madrid-2019 mejoraba este resultado y daba un valor que se desviaba sólo un 30%,

Lo que quedaba claro después de ver estos resultados es que el reescalado de cargas mejoraba los

resultados de la viscosidad pero no lo suficiente. Es por ello que en este trabajo decidimos desarrollar un modelo capaz de reproducir los resultados experimentales de viscosidad. Para desarrollar dicho modelo había dos opciones: aumentar el número de pares iónicos en contacto (CIP por sus siglas en inglés) o disminuir todavía más la carga de los iones. Nuestra primera opción fue aumentar el número de CIP. Sin embargo, esta opción puede ser peligrosa ya que un número alto de pares iónicos en contacto podría hacer que el sistema precipitase. Los pares iónicos en contacto son una propiedad compleja ya que no se han medido experimentalmente de forma cuantitativa (sí que hay evidencias cualitativas de que en una disolución hay moléculas de sal sin disociar pero no hay datos cuantitativos). Es razonable suponer que la mayor parte de una sal en disolución estará disociada y por tanto el número CIP será bajo pero para el desarrollo de este modelo en primer lugar decidimos aumentar el número de CIP bastante (aún evitando que el sistema precipitase por debajo de su límite de solubilidad experimental). Una vez hicimos esto y ajustamos el modelo para reproducir la densidad vimos que al calcular la viscosidad se obtenían resultado ligeramente mejores que con el modelo Madrid-2019 (que tenía un número bajo de CIP) aunque los resultados no eran lo suficientemente buenos.

Tabla 3.2: Resultados para la viscosidad obtenida mediante los diferentes modelos desarrollados en este trabajo para el NaCl. Todos los resultados son a una temperatura  $T = 298,15$  K y presión  $P = 1$  bar y para diferentes concentraciones por debajo del límite de solubilidad. Los datos experimentales proceden de las referencias. [65, 66]

Molalidad (mol/kg)	Viscosidad mPa-s							
	Expt	Madrid-Transport	Madrid-2019	JC-TIP4P/2005	Model A	Model B	Model C	Model D
0	0,89	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
2	1,08	1,11	1,27		1,14	1,10	1,12	1,12
4	1,35	1,37	1,75	2,50	1,50	1,41	1,45	1,44
6	1,75	1,72			1,96	1,86	1,85	1,79

De esta forma afrontamos la segunda vía para mejorar la viscosidad del modelo que era disminuir las cargas de los iones. Hemos desarrollado varios modelos con diferentes cargas y hemos ajustado la densidad para cada uno de esos modelos. Una vez hecho eso pasamos a estudiar la viscosidad del modelo. En la Figura 3.2 se pueden ver las viscosidades obtenidas para cada uno de los modelos. Se observa una gran diferencia entre el modelo de cargas unitarias JC-TIP4P/2005 y el resto de modelos. Sin embargo, es cierto que en esta escala no se pueden apreciar bien la viscosidad de cada uno de los modelos desarrollados. Es más, se evidencia claramente que la variación de los resultados de viscosidad con la carga no son lineales. Y que cuanto más se baja la carga menos cambian los resultados de la viscosidad.

En la Figura 3.3 se muestran las viscosidades obtenidas sólo con los modelos de cargas escaladas. Se puede ver, sobre todo a 4 m y más todavía a 6 m que la tendencia de la viscosidad es a disminuir a medida que disminuye la carga de los iones. Se observa que de todos los modelos desarrollados los que mejor reproducen la viscosidad experimental de las disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones son los que tienen cargas  $\pm 0,75$  e para los iones. No obstante, hay una diferencia importante entre los dos modelos de esa carga, el modelo D y el modelo Madrid-Transport. La principal diferencia es en el número de pares iónicos en contacto. Ya hemos mencionado antes que el aumento del número de CIP provoca una ligera disminución de la viscosidad. Esta ligera disminución ha sido la necesaria para conseguir un modelo que funcione bien en todo el intervalo de concentraciones y que es el

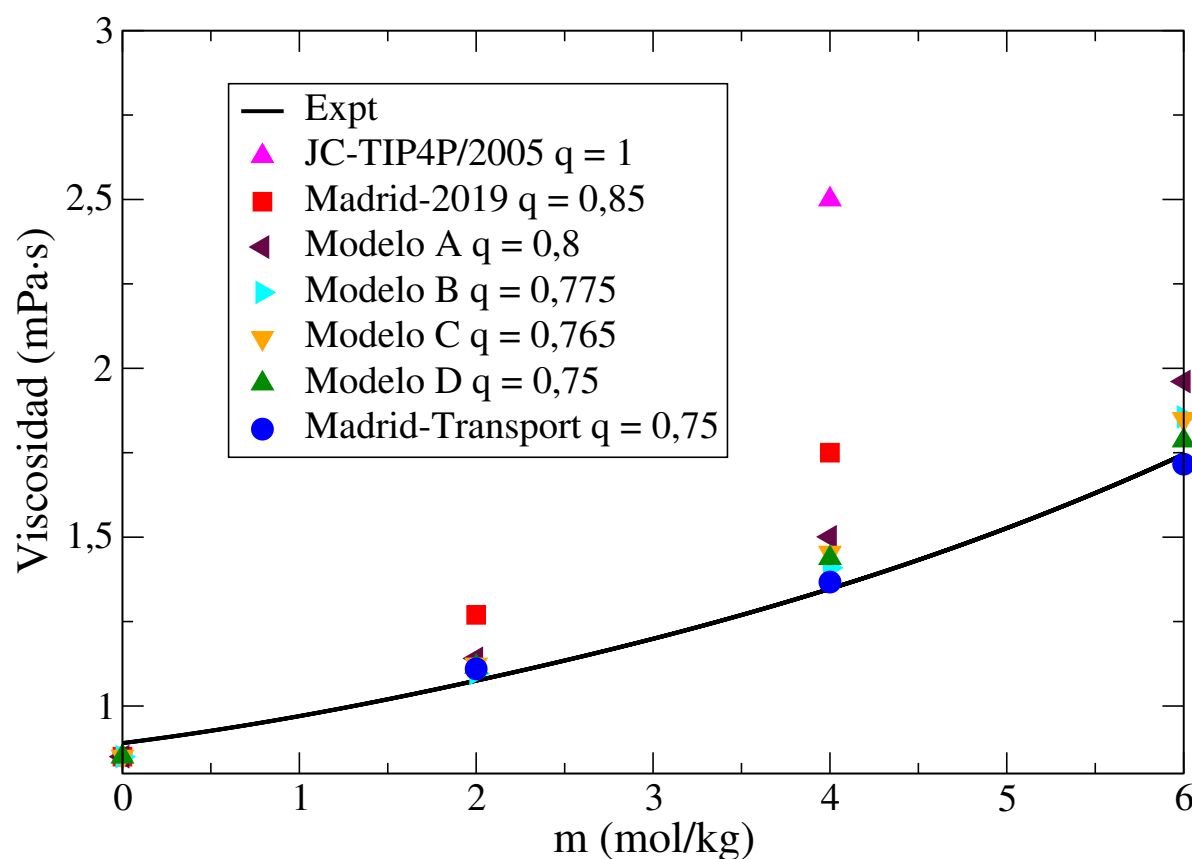


Figura 3.2: Viscosidades en función de la concentración de NaCl a for 298,15 K y 1 bar. Triángulos rosas: modelo JC-TIP4P/2005. Cuadrados rojos: modelo Madrid-2019. Triángulos morados: modelo A. Triángulos cian: modelo B. Triángulos naranjas: modelo C. Triángulos verdes: modelo D. Círculos azules: modelo Madrid-Transport. La línea negra continua es un ajuste de los resultados experimentales tomados de las referencias [65, 66].

modelo que finalmente hemos llamado Madrid-Transport. En la Tabla 3.3 se han recogido los resultados de CIP para cada modelo utilizado en este trabajo a concentración 6 m (solubilidad experimental). Como mencionábamos anteriormente, el modelo Madrid-Transport cuenta con un número de pares iónicos en contacto (0,93) muy superior al del modelo D (0,32) lo que provoca esa disminución en la viscosidad. Cabe destacar que los modelos B y C también tienen un número CIP alto pero no son capaces de reproducir correctamente la viscosidad debido a que su carga no es lo suficientemente baja.

Las conclusiones que podemos sacar de este apartado es que la viscosidad es una magnitud muy compleja. Que un aumento del número de pares iónicos o una disminución de la carga de los iones provocan una disminución en los valores de viscosidad obtenidos mediante simulación. Y que el efecto de la carga es mayor que el del número de CIP. Además, la variación de la carga y de la viscosidad con ésta no es lineal. Finalmente concluimos que ajustando tanto la carga como el número de CIP se puede obtener un modelo que reproduzca los resultados experimentales de viscosidad de disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad de la sal.

Tabla 3.3: Número de pares iónicos en contacto (CIP por sus siglas en inglés) para disoluciones 6 m de NaCl obtenidos de las simulaciones realizadas en este trabajo a 1 bar y 298 K con diferentes modelos.

Modelo	$m_{NaCl}$ (mol/kg)	CIP
JC-TIP4P/2005	6	0,21
Yagasaki et <i>al.</i>	6	0,09
Madrid-2019	6	0,17
Madrid-Transport	6	0,93
Madrid-Interfacial	6	0,19
Modelo A	6	0,13
Modelo B	6	0,71
Modelo C	6	0,70
Modelo D	6	0,32

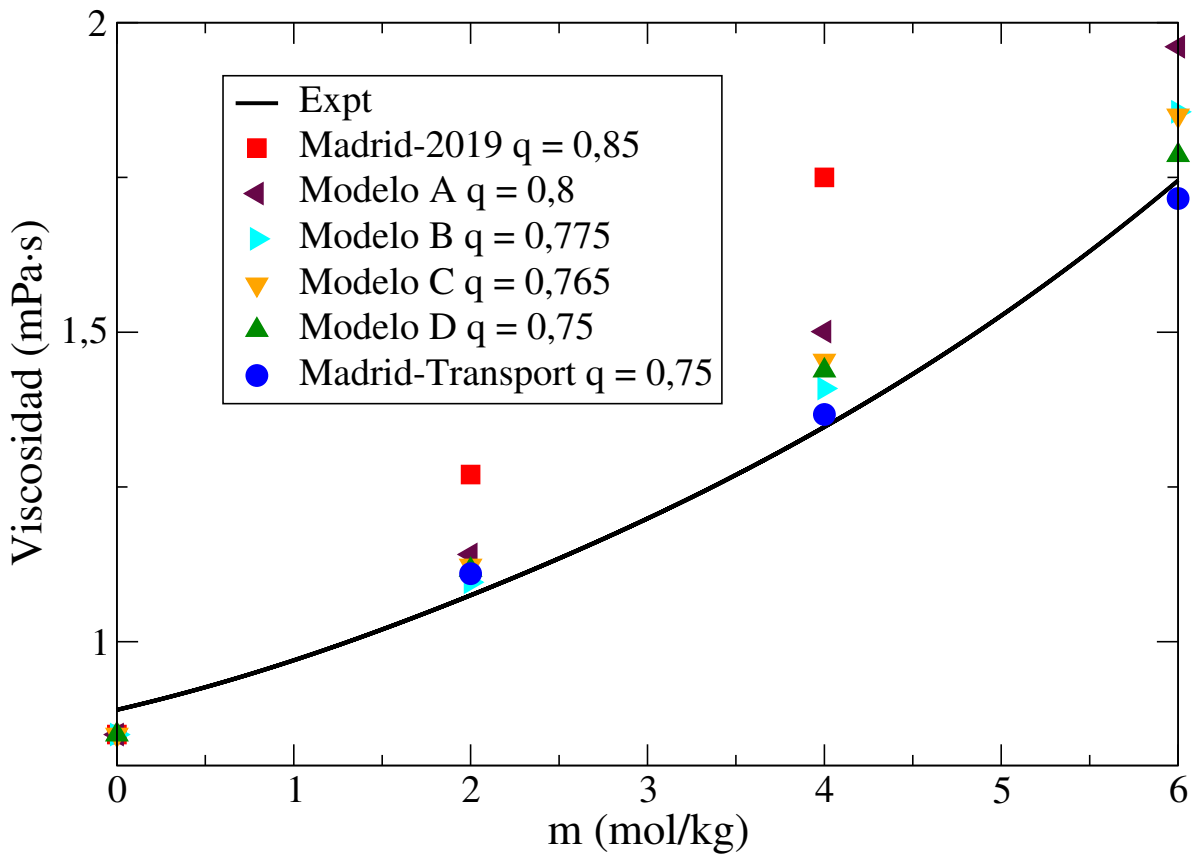


Figura 3.3: Viscosidades en función de la concentración de NaCl a for 298,15 K y 1 bar. Cuadrados rojos: modelo Madrid-2019. Triángulos morados: modelo A. Triángulos cian: modelo B. Triángulos naranjas: modelo C. Triángulos verdes: modelo D. Círculos azules: modelo Madrid-Transport. La línea negra continua es un ajuste de los resultados experimentales tomados de las referencias [65, 66].

### 3.2.2 Coeficientes de difusión

Otra propiedad de transporte es el coeficiente de difusión del agua. Como bien es sabido, a medida que aumenta la concentración de sal en una disolución acuosa, el coeficiente de difusión del agua



disminuye. Las simulaciones son capaces de captar este efecto pero tanto los modelos tradicionales de cargas unitarias como el modelo Madrid-2019 sobreestimaban este efecto (es decir el coeficiente de difusión disminuía más de lo que debería). Aunque es cierto que el modelo Madrid-2019 con cargas escaladas ya mejoraba los resultados de los modelos de cargas unitarias no era capaz de reproducir correctamente los resultados experimentales. Esto es análogo a lo que sucedía en el estudio de la viscosidad, las cargas unitarias daban resultados muy pobres, y el modelo Madrid-2019 con una carga escalada de 0,85  $e$  mejoraba notoriamente la predicción pero todavía no lograba reproducir por completo los resultados experimentales. Sabiendo que la viscosidad y los coeficientes de difusión están inversamente correlacionados por la ley de Stokes-Einstein [67, 68] (ecuación 3.1) cabe esperar que los resultados obtenidos con el modelo Madrid-Transport para los coeficientes de difusión mejoren los resultados del modelo Madrid-2019 como ya pasaba con la viscosidad.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (3.1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema,  $\eta$  es la viscosidad del fluido y  $R$  el radio de la partícula. Cabe destacar que la ley de Stokes-Einstein es una relación aproximada y no una relación exacta. También puede ser contemplada con una definición del radio hidrodinámico  $R$ .

En referencia a la ley de Stokes-Einstein es importante mencionar que no es válida para líquidos subenfriados [69, 70] (deja de funcionar a bajas temperaturas) y que realmente fue planteada para sistemas puros no para mezclas como en este caso (disolución acuosa de cloruro sódico). Estudios posteriores han documentado si la ecuación continua siendo válida para mezclas y parece que hay ciertas diferencias entre autores. Para líquidos iónicos y mezclas de líquidos iónicos la ecuación no parece ser válida [71], para mezclas de fluidos LJ la ecuación no es válida aunque se pueden hacer modificaciones obteniendo resultados aceptables. [72, 73] Sin embargo, el caso que nos ocupa es una mezcla muy sencilla de agua y electrolitos y estudios experimentales [74] encontraron que la ecuación de Stokes-Einstein se cumple. En definitiva, los modelos que dan bien la viscosidad debería dar razonablemente bien los coeficientes de difusión del agua.

Tabla 3.4: Resultados obtenidos para los coeficientes de difusión del agua (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) a diferentes concentraciones de NaCl a 1 bar y 298,15 K. Se presentan los resultados obtenidos con los modelos Madrid-Transport y Madrid-2019 y se incluyen las correcciones hidrodinámicas de Yeh y Hummer [56]. Los resultados experimentales proceden de la referencia [75].

Concentración mol/kg	$D \cdot 10^5$ Expt	$D \cdot 10^5$ Madrid-Transport	$D \cdot 10^5$ Modelo D	$D \cdot 10^5$ Madrid-2019
0	2,30	2,28	2,28	2,28
1	2,17	2,11	2,11	2,08
2	2,02	1,89	1,89	1,72
4	1,71	1,58	1,53	1,29
6	1,42	1,31	1,25	
Pendiente	-0,15	-0,16	-0,17	-0,25

En la Tabla 3.4 se recogen los resultados de los coeficientes de difusión del agua obtenidos a diferentes concentraciones de NaCl y evaluados tanto con el modelo Madrid-2019 como con el Madrid-Transport y el modelo D. Además, se recogen los valores de las pendientes de las rectas que darían los puntos de

cada modelo. En la Figura 3.4 se han representado los valores de los coeficientes de difusión del agua frente a la concentración de sal tanto experimentales [75] como con el modelo Madrid-2019, modelo Madrid-Transport y el modelo D (en el caso de las simulaciones todos los resultados incluyen ya las correcciones de Yeh y Hummer [56]). Se puede ver como los tres modelos capturan el descenso del coeficiente de difusión con el aumento de concentración de sal pero el modelo Madrid-2019 sobreestima este efecto y el Madrid-Transport y el modelo D, aunque tampoco llegan a reproducir exactamente los resultados experimentales sí que consiguen capturar la pendiente de la recta experimental. Es cierto que, al igual que pasaba con la viscosidad, el modelo D a altas concentraciones se desvía ligeramente más que el Madrid-Transport.

Se puede concluir por tanto que el nuevo modelo Madrid-Transport desarrollado en este trabajo no sólo reproduce la viscosidad experimental del NaCl sino que también mejora y aporta resultados muy razonables de los coeficientes de difusión del agua. Cabría esperar que este modelo es el ideal para estudiar diferentes propiedades de transporte además de las estudiadas en este trabajo. Posiblemente aporte resultados muy satisfactorios para propiedades como la conductividad eléctrica.

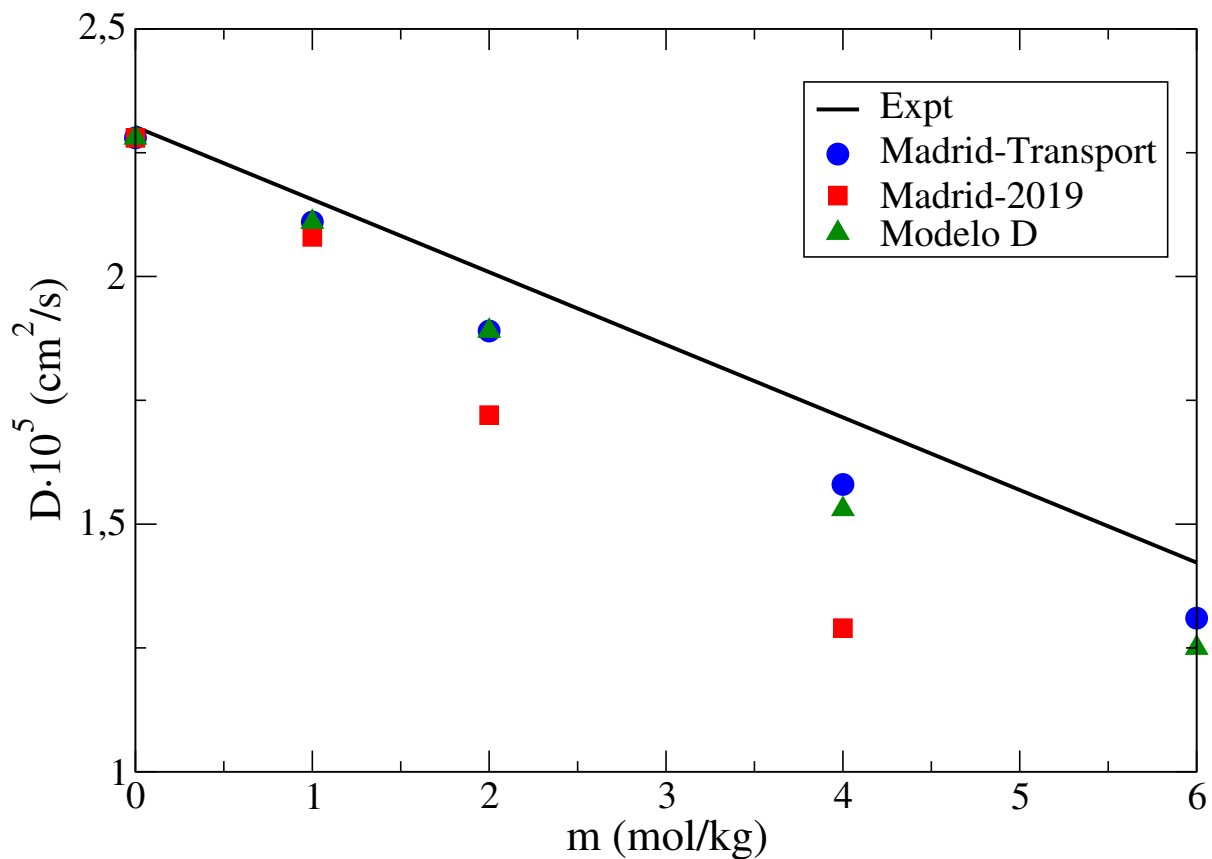


Figura 3.4: Coeficientes de difusión del agua (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) a diferentes concentraciones de NaCl a 1 bar y 298,15 K. Se presentan los resultados obtenidos con los modelos Madrid-Transport (círculos azules), modelo D (triángulos verdes) y Madrid-2019 (cuadrados rojos). Los resultados experimentales (línea sólida negra) proceden de la referencia [75]. Además los resultados de las simulaciones incluyen ya las correcciones hidrodinámicas de Yeh y Hummer [56]

### 3.3 Tensiones Superficiales

Otra propiedad interesante para estudiar es la tensión superficial. Al añadir sal al agua la tensión superficial de ésta aumenta. Este aumento de tensión superficial con la concentración es un efecto bien conocido y que se captura correctamente mediante simulaciones pero solo de forma cualitativa. En el estudio del modelo Madrid original [24] (un primer modelo de NaCl con cargas escaladas prácticamente idéntico al Madrid-2019 pero con una única sal) ya se mostraba que ni los modelos de cargas escaladas ni los modelos de cargas unitarias eran capaces de reproducir cuantitativamente el cambio en la tensión superficial con la concentración de sal.

Tabla 3.5: Tensiones superficiales de disoluciones acuosas de NaCl a diferentes concentraciones y variaciones de tensión superficial respecto al agua pura evaluadas mediante diferentes modelos a 298,15 K y 1 bar. Los resultados experimentales proceden de la referencia [76].

Molalidad (mol/kg)	Expt	Madrid-Interfacial		Madrid-2019		Madrid $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$		Madrid-Transport		JC-TIP4P/2005	
		$\Delta\sigma$	$\sigma$	$\Delta\sigma$	$\sigma$	$\Delta\sigma$	$\sigma$	$\Delta\sigma$	$\sigma$	$\Delta\sigma$	$\sigma$
0	0	65.486	0	65.486	0	65.486	0	65.486	0	65.486	0
1	1.55							66.336	0.850		
2	3.12	68.165	2.679			67.554	2.068	66.484	0.998		
5	9.20	73.831	8.345	71.540	6.050	71.566	6.080	68.090	2.604	78.486	13

En la Tabla 3.5 se recogen los valores de tensión superficial absolutos para cada uno de los modelos y también el valor de la variación de la tensión superficial respecto al agua pura. Realmente lo que interesa en este caso es la variación de la tensión con la concentración ya que el valor absoluto no lo reproduce tampoco el modelo TIP4P/2005.

En la Figura 3.5 se representa la variación de la tensión superficial en función de la concentración de sal. Se puede ver que un modelo de cargas unitarias sobreestima los resultados experimentales y los modelos de cargas escaladas (tanto el Madrid-Transport como el Madrid-2019) infravaloran los resultados experimentales. Parece que la diferencia entre los resultados del modelo JC-TIP4P/2005 y los experimentos es la misma que la que hay entre el Madrid-2019 y los experimentos. Nuestro objetivo visto esto es el desarrollo de un modelo (más pedagógico que útil) que permita describir correctamente la variación de la tensión superficial con la concentración de NaCl. Se llega entonces al modelo Madrid-Interfacial con una carga intermedia entre  $\pm 1 e$  y  $\pm 0,85 e$  y que reproduce el cambio en la tensión superficial. El nuevo modelo tiene una carga final de  $\pm 0,92 e$  para los iones y reproduce también la densidad del NaCl en todo el intervalo de concentraciones hasta el límite de solubilidad de la sal (como todos los demás modelos desarrollados).

Podemos ver que las propiedades en la interfase son un poco especiales y la carga que se debe utilizar no es ni  $\pm 0,85 e$  (la que se usa en general para la mayoría de las propiedades de disoluciones acuosas) ni  $\pm 0,75 e$  (la que hemos visto en este trabajo que permite reproducir propiedades de transporte). En este caso la carga que se debe utilizar es  $\pm 0,92 e$ . Esto tiene sentido ya que si en agua la carga  $0,85 e$  va bien, en vacío la carga a utilizar para el NaCl sería de  $1 e$ . No es por tanto de extrañar que para reproducir las propiedades en la interfase el modelo óptimo tenga carga  $0,92 e$  (intermedia entre el valor  $1$  y  $0,85$ ).

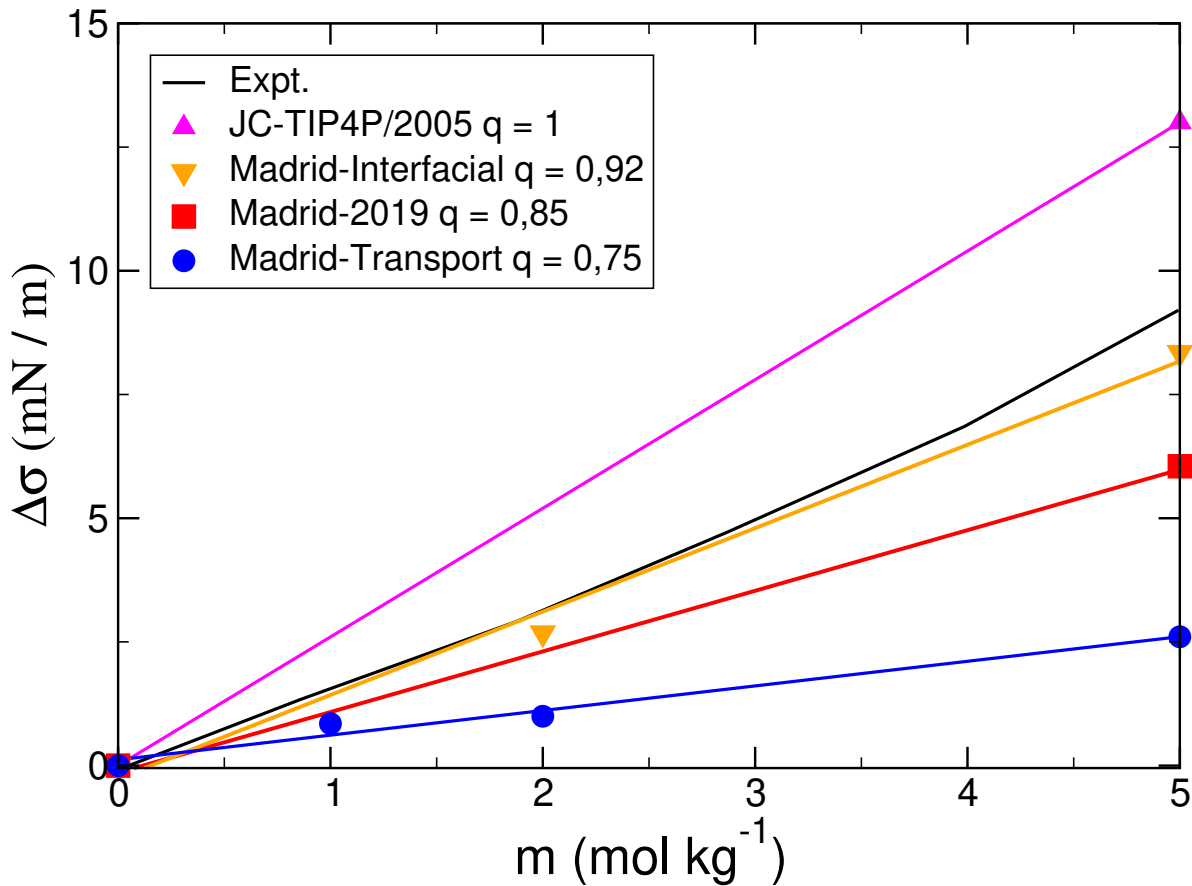


Figura 3.5: Variación de la tensión superficial de disoluciones acuosas de NaCl a diferentes concentraciones de NaCl evaluadas a 298,15 K y 1 bar con diferentes modelos. Triángulos rosas: modelo JC-TIP4P/2005. Triángulos naranjas: modelo Madrid-Interfacial. Cuadrados rojos: modelo Madrid-2019. Círculos azules: modelo Madrid-Transport Línea sólida negra: Resultados experimentales tomados de la referencia. [76]

### 3.4 Descenso Crioscópico

En 2018 Conde *et al.* [77] estudiaron el descenso crioscópico del hielo con un modelo de cargas unitarias para el NaCl y encontraron que para bajas concentraciones funcionaba bien pero a medida que aumentaba la concentración los resultados se iban desviando. Este hecho se puede deber principalmente a que la carga es demasiado alta y la interacción entre iones y agua es demasiado fuerte (y por tanto el descenso crioscópico que acusa el sistema es mayor que el que debería ser). Es por estas razones que en este trabajo nos decidimos a estudiar el descenso crioscópico con diferentes modelos de cargas diferentes.

La metodología seguida se basa en la coexistencia directa de dos fases: una fase sólida formada por hielo Ih y una fase líquida formada por una disolución de acuosa de NaCl de una determinada concentración. El plano de hielo expuesto en la interfase es el prismático secundario (1 $\bar{2}$ 10). Una vez se tiene la coexistencia (véase Figura 3.6) se podrían utilizar dos métodos diferentes para determinar cuál es la temperatura de equilibrio de ese sistema. El primer método (que fue el utilizado por Conde *et al.* para el descenso crioscópico que hemos mencionado [77] y que también utilizaron para la determinación

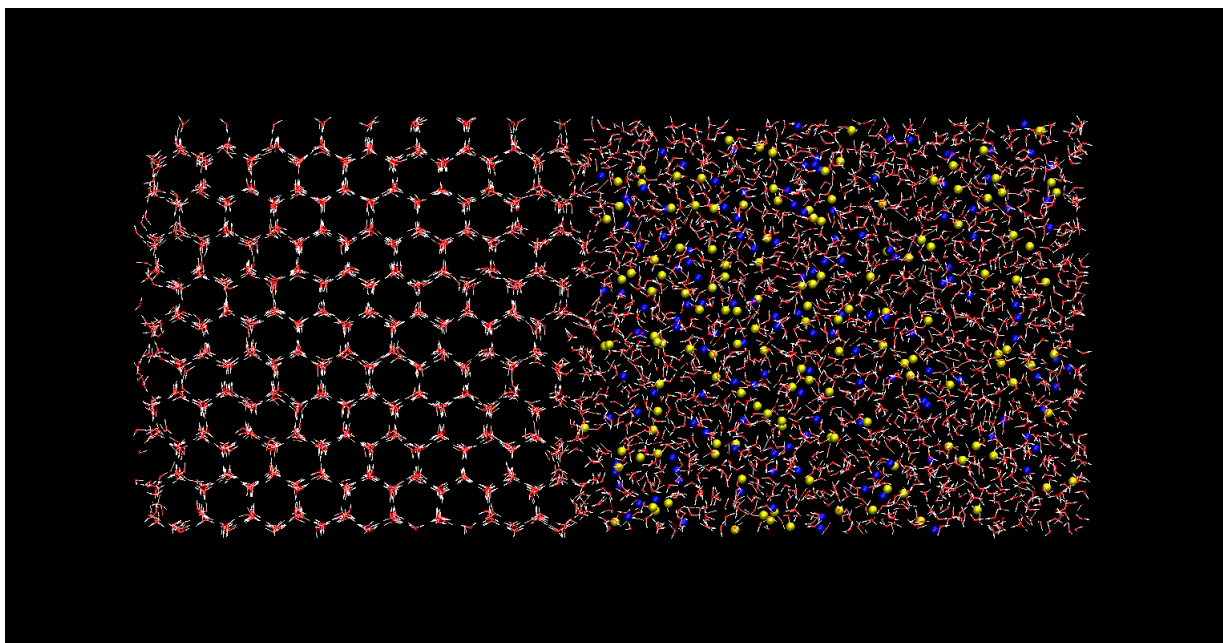


Figura 3.6: Vista frontal de la configuración inicial de la coexistencia directa sólido-líquido formada por una fase sólida de hielo Ih y una fase líquida de disolución acuosa de NaCl. Se muestra la configuración utilizada para el estudio del hielo en coexistencia con agua con concentración 4 m de NaCl. El número de moléculas de agua que forman el hielo es de 2000 y en fase acuosa también de 2000. El número de moléculas de NaCl es de 144. Las moléculas de agua están representadas por líneas rojas y blancas, los cationes  $\text{Na}^+$  son las esferas azules y los aniones  $\text{Cl}^-$  las de color amarillo.

de la temperatura de triple coexistencia  $T_3$  de hidratos de metano [78] y dióxido de carbono [79]) es el método del acotado. Se basa en simular el sistema a diferentes temperaturas y estudiar si el hielo funde o crece. Al determinar una temperatura a la que el sistema funda iremos bajando esa temperatura y al encontrar una a la que crezca iremos subiéndola. De esta forma se llegará, acotando por arriba y por abajo, a una temperatura de equilibrio del sistema.

Sin embargo, en este trabajo hemos utilizado otro método. En primer lugar se ha simulado el sistema a varias temperaturas para ver cuando funde y cuando crece pero después, en vez de ir acotando esa temperatura de equilibrio hemos simulado a una temperatura intermedia y se ha estudiado como varía la molalidad del sistema. Este nuevo método lo podemos denominar método del equilibrado y se basa en que a una temperatura determinada el sistema alcanzará por si mismo el equilibrio fundiendo una parte del hielo (disminuyendo la concentración de la fase acuosa) o creciendo algo de hielo (aumentando así la concentración de la fase líquida). Este método implica menos simulaciones pero la simulación final debe ser larga en torno a  $1,5 \mu\text{s}$  ya que el sistema suele estabilizarse en torno a los 700 ns (aunque esto varía un poco dependiendo por ejemplo del tamaño del sistema). En este trabajo hemos realizado simulaciones de esta coexistencia para cuatro modelos diferentes a una  $\Delta T = 14 \text{ K}$ . Siendo  $\Delta T = T_{\text{fusion}} - T$  (con  $T_{\text{fusion}} = 250 \text{ K}$  para el modelo TIP4P/2005). El resto de puntos del modelo Madrid-2019 para otros valores de  $\Delta T$  fueron tomados de la referencia [80].

En la Figura 3.7 se muestra como cambia la molalidad en función del tiempo de simulación para diferentes modelos en un sistema hielo-disolución acuosa de NaCl con una concentración inicial 3 m para los modelos JC-TIP4P/2005 y Yagasaki y 4 m para los modelos Madrid-Transport y Madrid-2019.

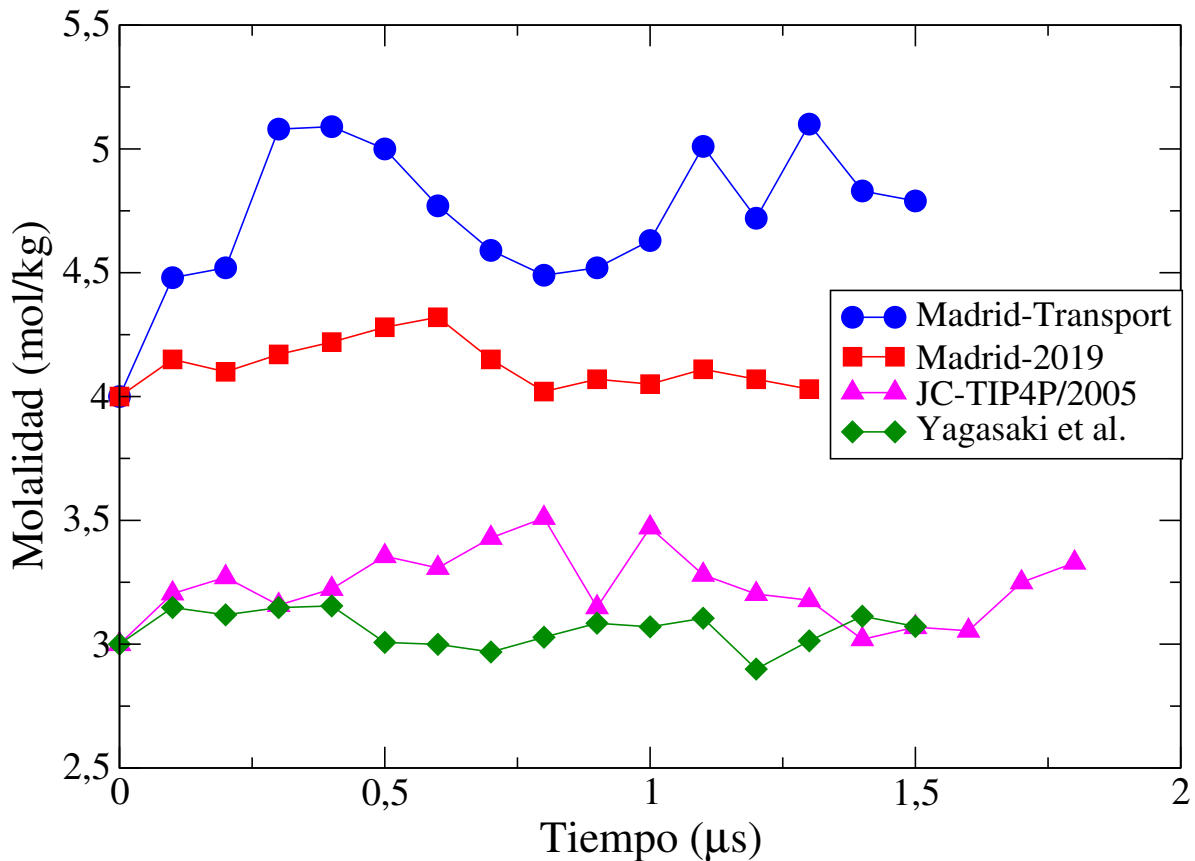


Figura 3.7: Variación de la molalidad en función del tiempo de simulación para diferentes modelos a una presión de 1 bar y una temperatura de 236 K. Círculos azules: Madrid-Transport. Cuadrados rojos: Madrid-2019 para  $\Delta T = 14$  K (este trabajo) para otras  $\Delta T$  referencia [80]. Diamantes verdes: modelo desarrollado por Yagasaki et *al.*. Triángulos rosas: JC-TIP4P/2005.

La concentración inicial se elige después de realizar varias pruebas en las que se analiza cuál es la concentración más cercana al equilibrio a la temperatura y presión estudiadas (en este caso 236 K y 1 bar). Se puede ver como el modelo que más le cuesta llegar al equilibrio (cerca de  $1 \mu s$ ) es el Madrid-Transport que aumenta la molalidad lo que quiere decir que una parte del hielo ha crecido. El modelo Madrid-2019 parece alcanzar el equilibrio a partir de los 700 ns y se queda más o menos en la concentración inicial por lo que el hielo ni crece ni funde. Los modelos de cargas unitarias parecen alcanzar el equilibrio en torno a  $1 \mu s$ . El modelo de Yagasaki parece que se mantiene en el equilibrio en torno a 3 m y el JC-TIP4P/2005 parece que crece un poco de hielo y la molalidad es ligeramente superior a 3 m.

Una vez visto el procedimiento que llevamos a cabo y un ejemplo de como varía la molalidad para cada uno de los modelos con el tiempo de simulación pasamos a comentar los resultados obtenidos en la Figura 3.8. Como se puede ver el modelo Madrid-2019 es el que mejor reproduce el descenso crioscópico en todo el intervalo de concentraciones. Parece que a 4 m sí que se aleja un poco del experimento pero a 6 m sigue reproduciendo los resultados experimentales correctamente. Para el resto de modelos se ha decidido simular a una concentración intermedia (4 m) ya que para bajas concentraciones no hay muchas diferencias y para altas las diferencias son demasiado grandes. Como se puede en la Figura 3.8 y en los resultados numéricos recogidos en la Tabla 3.6 los modelos de cargas unitarias se quedan

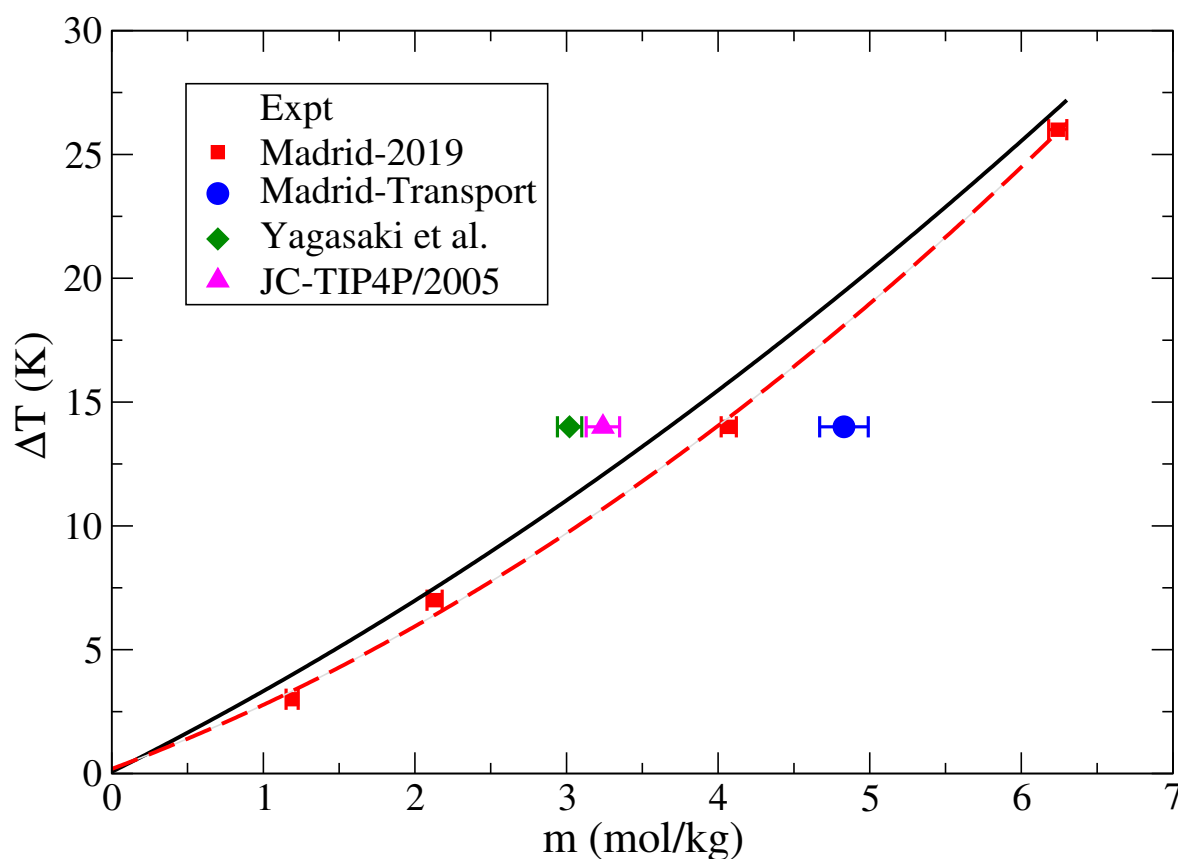


Figura 3.8: Línea del descenso crioscópico (dónde el hielo está en equilibrio con la disolución acuosa del electrolito) para disoluciones de NaCl de diferentes concentraciones. Se ha evaluado el descenso crioscópico a una presión de 1 bar y a diferentes temperaturas con varios modelos. Círculos azules: Madrid-Transport. Cuadrados rojos: Madrid-2019. Diamantes verdes: modelo desarrollado por Yagasaki et al. [12]. Triángulos rosas: JC-TIP4P/2005. La línea rayada roja es un ajuste cuadrático de los datos del modelo Madrid-2019. La línea negra continua es un ajuste de los datos experimentales tomados de las referencias [81, 82].

a molalidades inferiores a las experimentales lo que indica claramente que sobreestiman el descenso crioscópico (la interacción entre los iones y el agua es demasiado fuerte). Pasa lo contrario para el modelo Madrid-Transport cuya carga es demasiado pequeña y la infravalora el descenso crioscópico. Es el modelo Madrid-2019 el que consigue reproducir prácticamente en todo el intervalo de concentraciones el descenso crioscópico del hielo. Es cierto que parece que a 4 m se desvía un poco pero la tendencia general es buena como se puede ver por el ajuste cuadrático realizado de los datos de dicho modelo (línea roja rayada) en la que el ajuste es muy similar a la tendencia experimental. Cabe destacar que quizás la interacción del agua con los iones en el modelo Madrid-2019 para reproducir esta propiedad sea ligeramente inferior a la que se necesita y un modelo perfecto debería tener una carga de  $\pm 0,87$  e más o menos para reproducir exactamente el descenso crioscópico del hielo. Aunque no creemos necesario el desarrollo de un nuevo modelo para mejorar ligeramente los resultados.

Tabla 3.6: Temperaturas y concentraciones de equilibrio para el descenso crioscópico del sistema Hielo Ih-disolución acuosa de NaCl.

Modelo	Concentración Inicial mol/kg	$\Delta T$ K	Concentración de Equilibrio mol/kg
Madrid-2019	1	-3	1,19(04)
Madrid-2019	2	-7	2,13(05)
Madrid-2019	4	-14	4,07(05)
Madrid-Transport	4	-14	4,83(16)
JC-TIP4P/2005	3	-14	3,24(11)
Yagasaki et <i>al.</i>	3	-14	3,02(07)
Madrid-2019	6	-26	6,24(06)

### 3.5 Temperatura del máximo en densidad a presión ambiente

Finalmente, se estudiará el máximo en densidad del agua en una disolución acuosa de NaCl de concentración 1 m a la presión de 1 bar

Esta propiedad es interesante ya que la región del agua superenfriada presenta dificultades experimentales debido al fenómeno de la nucleación. Existen dos tipos de nucleación, la heterogénea en la que un “cluster” sólido de tamaño crítico se forma en una interfase y crece irreversiblemente para dar lugar a la formación de hielo. Este tipo de nucleación puede controlarse trabajando en una atmósfera libre de polvo y agentes nucleantes. El otro tipo de nucleación es la homogénea, cuya probabilidad de aparición aumenta exponencialmente al disminuir la temperatura. Para sistemas muy pequeños (gotas de unas pocas micras), es posible tener agua líquida hasta aproximadamente 235 K. Esto es debido a que la probabilidad de formación de un “cluster” crítico es proporcional al volumen, de tal modo que, en estos sistemas, es posible medir las propiedades antes de que se produzca la formación de hielo. No obstante, en muestras tan pequeñas resulta muy difícil poder determinar la densidad, y, por lo tanto, la TMD. En este caso la simulación es una herramienta extremadamente útil pues nos permite estudiar la TMD sin problema. Aún así, en este trabajo utilizaremos medidas experimentales realizadas recientemente por Troncoso [83] que aún están sin publicar pero han sido extremadamente útiles en este trabajo para comparar con los resultados de las simulaciones.

Tabla 3.7: Temperaturas a las que ocurre el máximo en densidad en la isobara de presión 1 bar para una disolución acuosa de NaCl de concentración 1 m obtenidas con diferentes modelos. Se dan también los valores la densidad máxima. Los valores experimentales proceden de medidas aún no publicadas de Troncoso [83]

Molalidad m (mol/kg)	Expt		Madrid-Transport		Madrid-2019		JC-TIP4P/2005		Yagasaki et <i>al.</i>	
	TMD K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	TMD K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	TMD K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	TMD K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	TMD K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>
1	262,60	1044,03	271,0	1041,40	263,1	1044,04	260,55	1051,35	259,5	1050,23

En la Tabla 3.7 se recogen los valores numéricos de la TMD y de la densidad máxima obtenidos experimentalmente y con diferentes modelos de sales a 1 bar y a una concentración 1 m de NaCl. Se puede ver como el modelo Madrid-2019 reproduce de manera cuantitativa tanto las densidades experimentales del NaCl como el valor de la temperatura para el máximo en densidad (TMD). En la



Figura 3.9 se muestran las densidades obtenidas con cada modelo en función de la temperatura. Se vuelve a ver lo que hemos mencionado anteriormente. El modelo Madrid-2019 es capaz de describir cuantitativamente la TMD del NaCl. Por otro lado, se ha estudiado también la TMD con modelos de cargas unitarias (JC-TIP4P/2005 y Yagasaki et *al.*) y se ve, como era de esperar, que el efecto se sobreestima (la temperatura de máxima densidad baja más de lo esperado) debido a la fuerte interacción entre iones y agua. Además cabe destacar que los valores de densidad de ambos modelos tampoco se acercan a los experimentales (es decir ni capturan la TMD ni la densidad en si misma). Finalmente, se estudió la TMD también con el modelo Madrid-Transport y se pudo ver que la TMD era mayor que la esperada (la interacción entre los iones y el agua es demasiado débil). Además los valores de densidad de este modelo a bajas temperaturas se alejan de los experimentales (no tanto como los modelos de cargas unitarias). Mencionar también que la TMD que se obtiene con el modelo Madrid-Transport está más alejada del experimento que las que se obtienen con los modelos de cargas unitarias, lo que nos indica que, como ya pasaba con la viscosidad, la variación de esta propiedad con la carga no es lineal.

En cualquier caso, es importante destacar que por primera vez, un modelo de electrolitos (Madrid-2019) es capaz de reproducir el máximo en densidad de una disolución de NaCl de forma cuantitativa y en excelente concordancia con los medidos experimentalmente hasta la fecha por Troncoso. [83] Cabe destacar también que en un extenso estudio realizado por Fernández-Sedano [84] sobre la TMD para otras sales y otras concentraciones de NaCl con el modelo Madrid-2019 se han encontrado, al igual que en este trabajo, resultados en gran concordancia con los experimentos.

Llegados a este punto y con todas las propiedades que se han estudiado se puede concluir que si uno tiene como objetivo estudiar propiedades cualesquiera de una disolución acuosa de NaCl el modelo ideal para ello es el Madrid-2019 y que la carga de los iones en disolución es  $\pm 0,85 e$ . Sin embargo para el estudio de propiedades de transporte es necesario disminuir la carga de los iones hasta  $\pm 0,75 e$  y utilizar el nuevo modelo desarrollado en este trabajo Madrid-Transport. Los modelos de cargas unitarias serán útiles para el cálculo de propiedades de un sólido y el modelo Madrid-Interfacial para el estudio de tensiones superficiales. Además, es necesario más trabajo relativo a todos estos modelos, como el estudio de la solubilidad de cada uno de ellos (Madrid-2019, Madrid-Transport y Madrid-Interfacial) o el estudio de otras propiedades de transporte interesantes como las conductividades eléctricas.

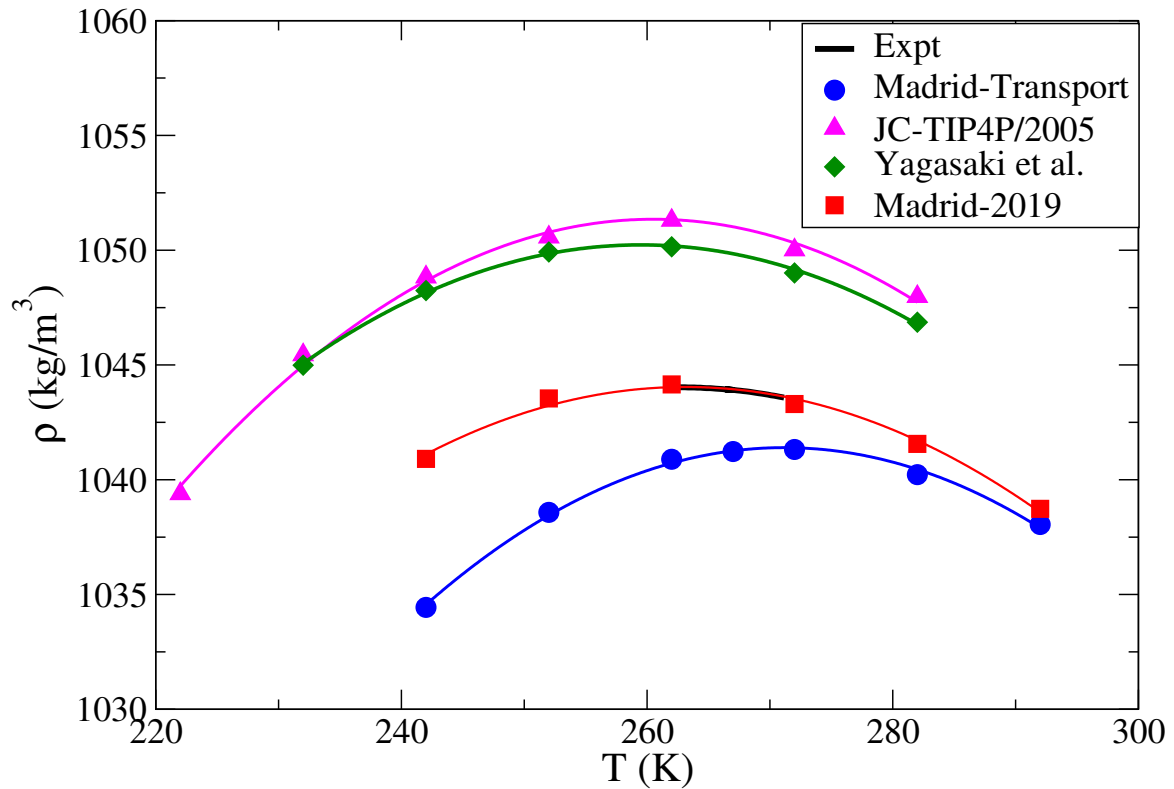


Figura 3.9: Resultados para las temperaturas de máxima densidad para una disolución acuosa de NaCl 1 m a 1 bar. Se tratan de ajustes cuadráticos de los valores de densidad obtenidos para ese sistema a diferentes temperaturas. Resultados obtenidos para diferentes modelos: Círculos azules: Madrid-Transport. Cuadrados rojos: Madrid-2019. Diamantes verdes: modelo desarrollado por Yagasaki et al.. Triángulos rosas: JC-TIP4P/2005. Curva negra: Resultados experimentales aún no publicadas de Jacobo Troncoso. [83]

---

## Resumen y Conclusiones

En este trabajo hemos profundizado en el estudio de las cargas escaladas y de cómo estas afectan a diferentes propiedades de interés. Hemos desarrollado también dos nuevos modelos que son capaces de reproducir los resultados experimentales de propiedades muy importantes. En primer lugar el modelo Madrid-Transport que es el primer modelo capaz de reproducir de forma precisa los resultados experimentales de la viscosidad experimental de disoluciones acuosas de NaCl en todo el intervalo de concentraciones además de aportar resultados razonablemente buenos para los coeficientes de difusión del agua en disoluciones acuosas de NaCl. En segundo lugar, el modelo Madrid-Interfacial que es capaz de reproducir el cambio en la tensión superficial del agua con la adición de sal. Las principales conclusiones que se obtienen son las siguientes:

- Cualquier modelo de potencial para iones debe ser inicialmente ajustado para reproducir la densidad de las disoluciones en todo el intervalo de concentraciones.
- El efecto de la carga de los iones es notable en varias propiedades. En el caso de la viscosidad es necesario usar una carga de  $\pm 0,75 e$  y un número alto de pares iónicos en contacto (CIP) para reproducir los resultados experimentales aunque ese hecho pueda dar lugar a valores de solubilidad inferiores a los experimentales.
- La variación de la tensión superficial del agua con la adición de NaCl puede describirse correctamente usando una carga intermedia entre los modelos de cargas unitarias y el modelo Madrid-2019. La carga ideal para los iones es  $\pm 0,92 e$  y el modelo se ha llamado Madrid-Interfacial.
- El descenso crioscópico del hielo se sobreestima con modelos de cargas unitarias y se infravalora con el modelo Madrid-Transport. El modelo Madrid-2019 reproduce el descenso en todo el intervalo de concentraciones aunque lo infravalora ligeramente.
- Las temperaturas de máxima densidad se infraestiman con los modelos de cargas unitarias y se sobreestiman con el modelo Madrid-Transport. El modelo Madrid-2019 reproduce de forma excelente los resultados experimentales de tanto la TMD como la máxima densidad.
- La conclusión final es que no es posible reproducir todas las propiedades con un único force field de una carga determinada.

Con este trabajo hemos explorado los límites del uso de cargas escaladas para modelos de potencial de iones. Está claro que para disoluciones acuosas de electrolitos el modelo Madrid-2019 es capaz de describir bastante bien una gran variedad de propiedades. Pero si uno quiere estudiar propiedades de un sólido deberá usar un modelo de cargas unitarias, si quiere estudiar tensiones superficiales el modelo adecuado será el Madrid-Interfacial y si quiere estudiar propiedades de transporte debería usar el modelo Madrid-Transport. Será interesante en un futuro estudiar un modelo cuya carga dependiera del entorno químico del ión (siendo 1 en la sal pura, 0,85 en el agua y 0,92 en una interfase con vacío), pues un modelo así podría ser capaz de reproducir casi todas las propiedades de electrolitos en agua. Sin embargo parece que hay una dificultad insalvable: mientras que para describir las propiedades termodinámicas de NaCl en agua la carga óptima es 0,85, para reproducir las propiedades de transporte en las mismas circunstancias es de 0,75. Se requiere más trabajo para entender este enigma pero tal vez los efectos cuánticos nucleares podrían jugar un papel clave en las propiedades de transporte y eso explicaría este resultado. En cualquier caso, el mensaje es claro. Las cargas escaladas describen mejor las disoluciones de NaCl en agua que las cargas unitarias.

---

## Bibliografía

- [1] F. Jiménez-Ángeles and A. Firoozabadi, “Nucleation of methane hydrates at moderate subcooling by molecular dynamics simulations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 21, pp. 11310–11318, 2014.
- [2] S. Sarupria and P. G. Debenedetti, “Homogeneous nucleation of methane hydrate in microsecond molecular dynamics simulations,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 20, pp. 2942–2947, 2012.
- [3] M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, and D. T. Wu, “Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth,” *Science*, vol. 326, no. 5956, pp. 1095–1098, 2009.
- [4] J. Alejandre and J.-P. Hansen, “Ions in water: From ion clustering to crystal nucleation,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, no. 6, p. 061505, 2007.
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [6] J. L. F. Abascal and C. Vega, “A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 234505, 2005.
- [7] C. Vega and J. Abascal, “Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 19643, 2011.
- [8] F. Moučka, I. Nezbeda, and W. R. Smith, “Molecular force field development for aqueous electrolytes: 1. incorporating appropriate experimental data and the inadequacy of simple electrolyte force fields based on lennard-jones and point charge interactions with lorentz–berthelot rules,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, no. 11, pp. 5076–5085, 2013.
- [9] J. Chandrasekhar, D. C. Spellmeyer, and W. L. Jorgensen, “Energy component analysis for dilute aqueous solutions of lithium (1+), sodium (1+), fluoride (1-), and chloride (1-) ions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 4, pp. 903–910, 1984.
- [10] L. X. Dang, “Development of nonadditive intermolecular potentials using molecular dynamics: solvation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{F}^-$  ions in polarizable water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 9, pp. 6970–6977, 1992.

- [11] K. P. Jensen and W. L. Jorgensen, "Halide, ammonium, and alkali metal ion parameters for modeling aqueous solutions," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, no. 6, pp. 1499–1509, 2006.
- [12] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, "Lennard-jones parameters determined to reproduce the solubility of NaCl and KCl in SPC/E, TIP3P, and TIP4P/2005 water," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 16, p. 2460, 2020.
- [13] S. Mamatkulov, M. Fyta, and R. R. Netz, "Force fields for divalent cations based on single-ion and ion-pair properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2, p. 024505, 2013.
- [14] A. K. Giri and E. Spohr, "Cluster formation of nacl in bulk solutions: Arithmetic vs. geometric combination rules," *J. Mol. Liq.*, vol. 228, p. 63, 2017.
- [15] D. E. Smith and L. X. Dang, "Computer simulations of NaCl association in polarizable water," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, p. 3757, 1994.
- [16] I. S. Joung and T. E. Cheatham, "Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, p. 9020, 2008.
- [17] H. Jiang, Z. Mester, O. A. Moulton, I. G. Economou, and A. Z. Panagiotopoulos, "Thermodynamic and transport properties of H<sub>2</sub>O + NaCl from polarizable force fields," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, p. 3802, 2015.
- [18] P. T. Kiss and A. Barayai, "A systematic development of a polarizable potential of water," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p. 204507, 2013.
- [19] A. Z. Panagiotopoulos, "Simulations of activities, solubilities, transport properties, and nucleation rates for aqueous electrolyte solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 153, no. 1, p. 010903, 2020.
- [20] I. S. Joung and T. E. Cheatham, "Molecular dynamics simulations of the dynamic and energetic properties of alkali and halide ions using water-model-specific ion parameters," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 40, pp. 13279–13290, 2009.
- [21] Z. Mester and A. Z. Panagiotopoulos, "Mean ionic activity coefficients in aqueous nacl solutions from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 4, p. 044507, 2015.
- [22] Z. Mester and A. Z. Panagiotopoulos, "Temperature-dependent solubilities and mean ionic activity coefficients of alkali halides in water from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 4, p. 044505, 2015.
- [23] H. Jiang and A. Z. Panagiotopoulos, "Note: Activity coefficients and solubilities for the NaCl/ $\epsilon$  force field," *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 4, p. 046101, 2016.
- [24] A. L. Benavides, M. A. Portillo, V. C. Chamorro, J. R. Espinosa, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "A potential model for sodium chloride solutions based on the tip4p/2005 water model," *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 10, p. 104501, 2017.
- [25] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2011.
- [26] J. S. Kim, Z. Wu, A. R. Morrow, A. Yethiraj, and A. Yethiraj, "Self-diffusion and viscosity in electrolyte solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 39, p. 12007, 2012.
- [27] Z. Kann and J. Skinner, "A scaled-ionic-charge simulation model that reproduces enhanced and suppressed water diffusion in aqueous salt solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 10, p. 104507, 2014.

- [28] I. Leontyev and A. Stuchebrukhov, “Electronic continuum model for molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 8, p. 02B609, 2009.
- [29] S. Yue and A. Z. Panagiotopoulos, “Dynamic properties of aqueous electrolyte solutions from non-polarisable, polarisable, and scaled-charge models,” *Mol. Phys.*, vol. 117, p. 3538, 2019.
- [30] B. J. Kirby and P. Jungwirth, “Charge Scaling Manifesto: A way of reconciling the inherently macroscopic and microscopic natures of molecular simulations,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, p. 7531, 2019.
- [31] S. Blazquez, I. M. Zeron, M. M. Conde, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “Scaled charges at work: Salting out and interfacial tension of methane with electrolyte solutions from computer simulations,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 513, p. 112548, 2020.
- [32] M. Kohagen, P. E. Mason, and P. Jungwirth, “Accurate description of calcium solvation in concentrated aqueous solutions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 28, pp. 7902–7909, 2014.
- [33] J. Li and F. Wang, “Pairwise-additive force fields for selected aqueous monovalent ions from adaptive force matching,” *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 19, p. 194505, 2015.
- [34] A. L. Benavides, M. A. Portillo, V. C. Chamorro, J. R. Espinosa, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “A potential model for sodium chloride solutions based on the TIP4P/2005 water model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, p. 104501, 2017.
- [35] I. M. Zeron, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “A force field of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ , and  $SO_4^{2-}$  aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 151, p. 134504, 2019.
- [36] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase transition for a hard sphere system,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, p. 1208, 1957.
- [37] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. 1. general method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 31, p. 459, 1959.
- [38] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. II. behavior of a small number of elastic spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 33, p. 1439, 1960.
- [39] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, p. 98, 1967.
- [40] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 3684, 1984.
- [41] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 511, 1984.
- [42] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, p. 1695, 1985.
- [43] M. Parrinello and A. Rahman, “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method,” *J. App. Phys.*, vol. 52, p. 7182, 1981.
- [44] S. Nosé and M. L. Klein, “Constant pressure molecular dynamics for molecular-systems,” *Mol. Phys.*, vol. 50, p. 1055, 1983.

- [45] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [46] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, London, 1996.
- [47] P. Ewald, “Die berechnung optischer und electrostatischer gitterpotentiale,” *Annalen der Physik*, vol. 64, p. 253, 1921.
- [48] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, “The missing term in effective pair potentials,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, p. 6269, 1987.
- [49] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. I., and M. L. Klein, “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 79, p. 926, 1983.
- [50] C. Vega, J. Abascal, M. Conde, and J. Aragones, “What ice can teach us about water interactions: a critical comparison of the performance of different water models,” *Faraday Discussions*, vol. 141, p. 251, 2009.
- [51] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, and T. Head-Gordon, “Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: Tip4p-ew,” *The Journal of chemical physics*, vol. 120, no. 20, pp. 9665–9678, 2004.
- [52] J. R. Espinosa, J. M. Young, H. Jiang, D. Gupta, C. Vega, E. Sanz, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos, “On the calculation of solubilities via direct coexistence simulations: Investigation of NaCl aqueous solutions and Lennard-Jones binary mixtures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 15, p. 154111, 2016.
- [53] M. F. Dopke, O. A. Moulton, and R. Hartkamp, “On the transferability of ion parameters to the tip4p/2005 water model using molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, p. 024501, 2020.
- [54] A. L. Benavides, J. L. Aragones, and C. Vega, “Consensus on the solubility of NaCl in water from computer simulations using the chemical potential route,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 12, p. 124504, 2016.
- [55] M. A. González and J. L. F. Abascal, “The shear viscosity of rigid water models,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 9, p. 096101, 2010.
- [56] I. C. Yeh and G. Hummer, “System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 15873, 2004.
- [57] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [58] C. Vega and E. de Miguel, “Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, p. 154707, 2007.
- [59] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, 1982.
- [60] S. M. Thompson, K. E. Gubbins, J. P. R. B. Walton, R. A. R. Chantry, and J. S. Rowlinson, “A molecular dynamics study of liquid drops,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 530, 1984.
- [61] L. G. MacDowell and F. J. Blas, “Surface tension of fully flexible Lennard-Jones chains: Role of long-range corrections,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 7, p. 074705, 2009.



- [62] L. Lundberg and O. Edholm, "Dispersion corrections to the surface tension at planar surfaces," *J. Chem. Theor. Comp.*, vol. 12, p. 4025, 2016.
- [63] F. J. Martínez-Ruiz, F. J. Blas, B. Mendiboure, and A. I. Moreno-Ventas Bravo, "Effect of dispersive long-range corrections to the pressure tensor: The vapour-liquid interfacial properties of the lennard-jones system revisited," *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 18, p. 184701, 2014.
- [64] M. Laliberte and W. E. Cooper, "Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 5, pp. 1141–1151, 2004.
- [65] M. Laliberté, "Model for calculating the viscosity of aqueous solutions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 2, pp. 321–335, 2007.
- [66] M. Laliberte, "Model for calculating the viscosity of aqueous solutions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 4, pp. 1507–1508, 2007.
- [67] A. Einstein, *Investigation on the Theory of the Brownian Movement*. Dover, New York, 1956.
- [68] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids with Applications to Soft Matter. Fourth Edition*. Elsevier, 2013.
- [69] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, "Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition.," *Z. Physik B - Condensed Matter*, vol. 88, pp. 195–204, 1992.
- [70] J. Qian, R. Hentschke, and A. Heuer, "Dynamic heterogeneities of translational and rotational motion of a molecular glass former from computer simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 9, pp. 4514–4522, 1999.
- [71] T. Köddermann, R. Ludwig, and D. Paschek, "On the validity of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in ionic liquids and ionic-liquid mixtures," *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 13, pp. 1851–1858, 2008.
- [72] M. Willeke, "Limits of the validity of the mass ratio independence of the Stokes-Einstein relation: molecular dynamics calculations and comparison with the enskog theory," *Mol. Phys.*, vol. 101, no. 8, pp. 1123–1130, 2003.
- [73] N. Ohtori and Y. Ishii, "Explicit expressions of self-diffusion coefficient, shear viscosity, and the Stokes-Einstein relation for binary mixtures of Lennard-Jones liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 16, p. 164514, 2015.
- [74] C. C. Miller and J. Walker, "The stokes-einstein law for diffusion in solution," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, no. 740, pp. 724–749, 1924.
- [75] K. Müller and H. Hertz, "A parameter as an indicator for water- water association in solutions of strong electrolytes," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 4, pp. 1256–1265, 1996.
- [76] A. A. Abramzon and R. D. Gauberk, "Surface tension of salt solutions," *Zh. Prek. Khim.*, vol. 66, p. 1428, 1993.
- [77] M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo, "Molecular dynamics simulations of freezing-point depression of TIP4P/2005 water in solution with NaCl," *J. Mol. Liq.*, vol. 261, p. 513, 2018.

- [78] M. M. Conde and C. Vega, “Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 064507, 2010.
- [79] J. M. Miguez, M. M. Conde, J. P. Torre, F. J. Blas, M. M. Pineiro, and C. Vega, “Molecular dynamics simulation of CO<sub>2</sub> hydrates: Prediction of three phase coexistence line,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 124505, 2015.
- [80] C. Pulido, “Molecular dynamics simulations of freezing point depression with scaled charge models,” *Unpublished*, 2021.
- [81] H. Haghighi, A. Chapoy, and B. Tohidi, “Freezing point depression of electrolyte solutions: Experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 11, pp. 3983–3989, 2008.
- [82] D. L. Hall, S. M. Sterner, and R. J. Bodnar, “Freezing point depression of nacl-kcl-h<sub>2</sub>o solutions,” *Econ. Geol.*, vol. 83, no. 1, p. 197, 1988.
- [83] J. Troncoso, “Experimental densities of supercooled electrolyte solutions,” *Unpublished*, 2021.
- [84] L. Fernández-Sedano, “TFG: Simulación molecular de disoluciones de electrolitos,” *Universidad Complutense de Madrid*, 2021.